

# THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Marthe BASTICK-MOREAU**

*Ingénieur-chimiste E. S. I. C.*

---

## 1<sup>RE</sup> THÈSE

Contribution à l'étude des charbons du Keuper et à la détermination directe  
de l'oxygène dans les combustibles solides

## 2<sup>E</sup> THÈSE

Quelques considérations nouvelles sur la structure moléculaire de la houille

*Soutenues le 17 octobre 1953 devant la Commission d'examen*

MM. LETORT, *Président*

GUÉRIN }  
BARRIOL } *Examineurs*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

---

1954



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555804\\_0011](https://archive.org/details/IA41555804_0011)

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **BASTICK-MOREAU.**

Prénom : **Marthe.**

(Souligner le prénom usuel.)

Nom de jeune fille : **Marthe BASTICK-MOREAU**

*Ingénieur-chimiste E. S. I. C.*

Date de la soutenance : 17 octobre 1953.

Numéro d'ordre :

(Ces deux mentions seront complétées par le service du Secrétariat de la Faculté.)

**BASTICK-MOREAU (Marthe).**

— Contribution à l'étude des charbons du Keuper et à la détermination directe de l'oxygène dans les combustibles solides. — Paris, Imprimerie Nationale, 1954, in-4°, 48 pages, 11 fig.

*Th. Docteur ès sciences physiques.*

**BASTICK-MOREAU (Marthe).**

— Contribution à l'étude des charbons du Keuper et à la détermination directe de l'oxygène dans les combustibles solides. — Paris, Imprimerie Nationale, 1954, in-4°, 48 pages, 11 fig.

*Th. Docteur ès sciences physiques.*

**BASTICK-MOREAU (Marthe).**

— Contribution à l'étude des charbons du Keuper et à la détermination directe de l'oxygène dans les combustibles solides. — Paris, Imprimerie Nationale, 1954, in-4°, 48 pages, 11 fig.

*Th. Docteur ès sciences physiques.*

**BASTICK-MOREAU (Marthe).**

— Contribution à l'étude des charbons du Keuper et à la détermination directe de l'oxygène dans les combustibles solides. — Paris, Imprimerie Nationale, 1954, in-4°, 48 pages, 11 fig.

*Th. Docteur ès sciences physiques.*

# FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : BASTICK-MOREAU.

Prénom : Martine.

(Souscrire le prénom usuel.)

Nom de jeune fille :

Date de la soutenance : 17 octobre 1953.

Numéro d'ordre :

(Ces deux mentions seront complétées par le service du Secrétariat de la Faculté.)

BASTICK-MOREAU (Martine).  
— Contribution à l'étude des char-  
bons du Keuper et à la détermin-  
tion directe de l'oxygène dans les  
combustibles solides. — Paris,  
Imprimerie Nationale, 1954, in-4°,  
48 pages, 11 fig.

T.A. Docteur en sciences physiques.

BASTICK-MOREAU (Martine).  
— Contribution à l'étude des char-  
bons du Keuper et à la détermin-  
tion directe de l'oxygène dans les  
combustibles solides. — Paris,  
Imprimerie Nationale, 1954, in-4°,  
48 pages, 11 fig.

T.A. Docteur en sciences physiques.

BASTICK-MOREAU (Martine).  
— Contribution à l'étude des char-  
bons du Keuper et à la détermin-  
tion directe de l'oxygène dans les  
combustibles solides. — Paris,  
Imprimerie Nationale, 1954, in-4°,  
48 pages, 11 fig.

T.A. Docteur en sciences physiques.

BASTICK-MOREAU (Martine).  
— Contribution à l'étude des char-  
bons du Keuper et à la détermin-  
tion directe de l'oxygène dans les  
combustibles solides. — Paris,  
Imprimerie Nationale, 1954, in-4°,  
48 pages, 11 fig.

T.A. Docteur en sciences physiques.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Marthe BASTICK-MOREAU**

*Ingénieur-chimiste E. S. I. C.*

---

## 1<sup>RE</sup> THÈSE

Contribution à l'étude des charbons du Keuper et à la détermination directe  
de l'oxygène dans les combustibles solides

## 2<sup>E</sup> THÈSE

Quelques considérations nouvelles sur la structure moléculaire de la houille

*Soutenues le 17 octobre 1953 devant la Commission d'examen*

MM. LETORT, *Président*

GUÉRIN }  
BARRIOL } *Examineurs*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

---

1954

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

*Doyen* . . . . . M. URION.  
*Assesseur* . . . . . M. RÉMY.  
*Doyens honoraires* . . . . . MM. HUSSON, CORNUBERT.

## *Professeurs honoraires :*

MM. DARMOIS (E.), GUTTON, CROZE, DARMOIS (G.), RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, BOUIN, LERAY, HUSSON,  
MAUDUIT, DONZELOT, JOLY, COURTOT, LAPORTE, EICHBORN, CAPELLE.

## *Maîtres de Conférences honoraires :*

MM. DELATOUR, RAUX, LIENHART.

## PROFESSEURS :

| MM.                   |                                   |
|-----------------------|-----------------------------------|
| CORNUBERT. . . . .    | Chimie organique.                 |
| LONGCHAMON. . . . .   | Minéralogie.                      |
| DE MALLEMANN. . . . . | Physique.                         |
| CHEVALLIER. . . . .   | Physique.                         |
| URION. . . . .        | Chimie biologique.                |
| DELSARTE. . . . .     | Analyse supérieure.               |
| RÉMY. . . . .         | Zoologie.                         |
| ROUBAULT. . . . .     | Géologie.                         |
| LETORT. . . . .       | Chimie minérale.                  |
| DIEUDONNÉ. . . . .    | Mécanique rationnelle.            |
| GUÉRIN. . . . .       | Chimie industrielle.              |
| GAUTHIER. . . . .     | Mathématiques appliquées.         |
| DODÉ. . . . .         | Chimie physique et Electrochimie. |
| VEILLET. . . . .      | Biologie animale.                 |
| ECHEVIN. . . . .      | Botanique.                        |
| WAHL. . . . .         | Chimie organique et industrielle. |
| BARRIOL. . . . .      | Chimie théorique.                 |
| SCHWARTZ. . . . .     | Calcul différentiel et intégral.  |
| GOUDET. . . . .       | Electrotechnique.                 |
| OLMER. . . . .        | Physique appliquée.               |
| BIZETTE. . . . .      | Physique.                         |
| CHAPELLE. . . . .     | Physique.                         |
| BOLFA. . . . .        | Minéralogie.                      |



## MAÎTRES DE CONFÉRENCES :

| MM.               |                  | MM.               |                                |
|-------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|
| GODEMENT. . . . . | Mathématiques.   | DAVID. . . . .    | Chimie biologique.             |
| DUBOIS. . . . .   | Chimie.          | FAIVRE. . . . .   | Physique de l'état métallique. |
| GUILLIEN. . . . . | Physique.        | GIBERT. . . . .   | Physico-chimie industrielle.   |
| AUBRY. . . . .    | Chimie.          | FRUHLING. . . . . | Radio-Technique.               |
| WERNER. . . . .   | Botanique.       | GAYET. . . . .    | Physiologie.                   |
| BESSION. . . . .  | Chimie minérale. | MILLOT. . . . .   | Géochimie.                     |

*Secrétaire* . . . . . M. LAPOINTE.

*À mes Parents*

*Témoignage de profonde affection et de reconnaissance*

*A mon Mari*

*A mon Maître M. H. GUÉRIN*

Professeur à la Faculté des Sciences

*Hommage respectueux*

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CHARBONS DU KEUPER

## ET A LA DÉTERMINATION DIRECTE

### DE L'OXYGÈNE DANS LES COMBUSTIBLES SOLIDES

PAR MARTHE BASTICK-MOREAU,

INGÉNIEUR-CHIMISTE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

*Le travail, que nous allons exposer, nous a été inspiré par M. le professeur GUERIN; il a été effectué dans son laboratoire, sous sa bienveillante direction. Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre respectueuse affection et notre profonde reconnaissance pour la générosité avec laquelle il n'a cessé de nous prodiguer ses conseils et ses encouragements, ainsi que pour l'exemple de travail qu'il a toujours été pour nous, et nous l'assurons de notre entier dévouement.*

*Nous prions M. le professeur LETORT, Directeur de l'École nationale supérieure des Industries chimiques, de croire à notre reconnaissance pour la bienveillance qu'il nous a témoignée depuis notre entrée à l'École, et pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, en maintes occasions; nous le remercions, ainsi que M. le professeur BARRIOL, d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury d'examen.*

*Nous exprimons toute notre gratitude à M. DONZELOT, Directeur de l'Enseignement supérieur, pour l'aide qu'il nous a accordée lorsqu'il était Directeur de l'École, et à M. le professeur LEBEAU, membre de l'Institut, qui a eu l'obligeance de présenter certains de nos résultats à l'Académie.*

*Nos remerciements vont, également, au Centre national de la Recherche scientifique, dont l'appui matériel nous a permis de poursuivre ces recherches.*

## TABLE DES MATIÈRES

|                                                                                                                                  | Pages |                                                                   | Pages |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------|-------|
| Introduction.....                                                                                                                | 6     | II. Méthode par pyrolyse dans le vide.....                        | 29    |
| 1 <sup>re</sup> PARTIE. — Étude des charbons du Keuper :                                                                         |       | 3 <sup>e</sup> PARTIE. — Essais d'oxydation à basse température : |       |
| I. Analyses immédiate et élémentaire.....                                                                                        | 7     | I. Généralités.....                                               | 33    |
| II. Détermination du soufre total et ses différents états....                                                                    | 8     | II. Oxydation à l'étuve.....                                      | 34    |
| III. Reconstitution des matières minérales.....                                                                                  | 11    | III. Bilan d'une oxydation du charbon La Houve à 200°. ..         | 36    |
| IV. Caractéristiques des charbons du Keuper. — Essais de<br>pyrogénéation et discussion de la nature de ces<br>combustibles..... | 16    | IV. Étude de certaines modifications des charbons oxydés. ..      | 37    |
| 2 <sup>e</sup> PARTIE. — Dosage direct de l'oxygène dans les charbons :                                                          |       | Conclusions générales.....                                        | 44    |
| I. Méthode par réduction sur le carbone.....                                                                                     | 22    | Bibliographie.....                                                | 45    |

## INTRODUCTION

Il existe dans la région de Contrexéville des gisements de combustibles solides qui, par suite de leur situation géographique, pourraient être considérés comme un prolongement du bassin Sarro-Lorrain. Mais, si celui-ci se rencontre, effectivement, en profondeur entre 700 et 800 m, constituant la feuille de Mirecourt(1) [\*], la lentille qui s'étend en surface, entre 10 et 60 m, et dont l'épaisseur moyenne n'est que de 50 cm, a une origine plus récente, puisqu'elle est insérée dans des marnes et des grès du Keuper de l'époque Triasique. Ces combustibles de l'ère secondaire sont classés de ce seul fait, par l'Administration des Mines, comme des lignites. Le géologue RICOURT (2) admet que ce sont des *houilles triasiques* d'origine allochtone, constituées essentiellement de vitrain. Mis à part quelques essais d'agglomération plutôt infructueux, aucune étude systématique n'a été faite de ces combustibles, utilisés surtout en période de crise, mais qui toutefois ne manquent pas d'intérêt scientifique (fortes teneurs en soufre, en matières minérales et en oxygène). Aussi nous sommes-nous proposé d'étudier ces charbons et de déterminer leur nature.

Le gisement étant assez étendu, il nous a paru intéressant d'examiner des échantillons de provenances diverses :

1° *De Bugnéville* (B.) : au centre de la lentille le charbon semble peu oxydé et renferme de nombreux rognons de pyrites;

2° *De Saint-Menge* (S.M.) : où les pyrites sont encore plus abondantes;

3° *De Gemmelaincourt* (G.) : où la couche forme un dôme dont la partie supérieure (G.B.) affleure presque le sol et paraît supérieure du combustible prélevé dans une zone plus profonde (G.A.);

4° *De la Vacheresse* (L.V.) : près de Norroy où un sondage a été effectué.

La présence de charbon dans les terrains du Keuper n'est d'ailleurs pas exceptionnelle et l'on a signalé des formations analogues, notamment à Vescagne (V.), dans les Alpes-Maritimes, et à la Grange du Vaux (G.V.), dans la Haute-Saône (3). Nous nous sommes procuré des échantillons de ces deux gîtes pour en faire simultanément l'étude, afin de voir si l'analogie géologique se prolongeait sur le plan chimique.

Tous ces combustibles sont généralement noirs, assez

brillants, très pyriteux; ils présentent, comme nous le verrons, des caractères intermédiaires entre ceux des lignites et des houilles. Aussi nous a-t-il paru intéressant d'entreprendre un travail parallèle sur trois combustibles voisins : un flambant sec de Lorraine, la Houve (H.); un subbitumineux américain (Sub.); un lignite de la Marne, Montgivroux (M.). Nous avons effectué sur ces échantillons les essais classiques de l'analyse immédiate et élémentaire, en particulier ceux qui sont à la base des classifications proposées jusqu'ici.

Dès le début de cette étude, nous nous sommes heurtés à certaines difficultés. Ces combustibles, sans doute à cause de leur origine allochtone, ont des teneurs anormalement élevées en composés sulfurés et en matières minérales. La détermination du soufre total a donc ici une importance prépondérante. Or la méthode d'Eschka, généralement utilisée, est très discutée lorsque le taux du soufre dépasse 2 % et que l'indice des matières volatiles est également élevé. Nous avons donc été amenés à adapter ce dosage, dans des conditions particulièrement défavorables, à des charbons pouvant contenir jusqu'à 13 % de soufre et 25 % de matières volatiles. La répartition de cet élément entre ses différentes combinaisons, sulfates, pyrites, soufre organique, a fait l'objet d'une étude particulière nécessaire pour évaluer les matières minérales.

Par ailleurs, pour comparer efficacement les caractéristiques des différents échantillons, on doit les rapporter au combustible pur. Or, les minéraux associés à la substance organique du charbon ne sont pas connus; il leur correspond des cendres dont la composition et la masse sont différentes et ceci d'autant plus que les composés sulfurés sont plus abondants. Les combustibles étudiés ayant à la fois des teneurs très élevées en cendres et en soufre, il était indispensable de déterminer les matières minérales contenues initialement dans chaque échantillon.

Ces combustibles contiennent également beaucoup d'oxygène et certaines de leurs particularités sont susceptibles d'être envisagées comme les manifestations d'un début d'oxydation. Ainsi avons-nous été amenés à nous préoccuper du problème de l'oxygène dans les charbons et avant toute chose de la détermination directe de cet élément qui jusqu'ici n'était généralement dosé que par différence. C'est là une question délicate, dont l'étude a fait l'objet de la seconde partie de ce travail. Deux dosages directs ont été mis au point : l'un par réduction sur le carbone particulièrement pratique et rapide; l'autre par pyrolyse dans le

(\*) Les chiffres entre parenthèses renvoient aux références bibliographiques énumérées à la fin de l'ouvrage.

vide, constituant à proprement parler plutôt un mode d'étude des liaisons oxygénées susceptibles d'exister dans le charbon.

A l'aide de ces méthodes d'investigation, nous avons, dans une troisième partie, abordé l'étude de

l'oxydation des charbons, et plus particulièrement des modifications des caractéristiques du combustible qui sont consécutives à ce phénomène.

D'où le plan général de ce travail, tel qu'il a été donné à la table des matières.

## PREMIÈRE PARTIE

### ÉTUDE DES CHARBONS DU KEUPER

#### CHAPITRE PREMIER. — ANALYSES IMMÉDIATE ET ÉLÉMENTAIRE

##### I. Échantillonnage

Les échantillons reçus ont été réduits par la méthode des quartiers norme (M. 03-001) jusqu'à environ 500 g, passant entièrement au tamis de module 24 (maille 0,2 mm). Ces essais, sauf mention spéciale, ont été effectués sur les échantillons ainsi obtenus, dont le reste a été conservé dans un flacon paraffiné en atmosphère d'azote.

Les diverses valeurs mentionnées sont la moyenne d'au moins deux essais, qui diffèrent entre eux d'une quantité inférieure à la marge d'erreur prévue par la norme correspondante.

##### II. Humidité

La question de l'humidité des charbons pose un certain nombre de problèmes qu'étudient divers auteurs et, en particulier, la Commission française de normalisation internationale des combustibles solides ISO/TC 27.

1° L'eau absorbée à la surface ou dans les capillaires du charbon varie avec les conditions atmosphériques et la grosseur des grains.

On peut distinguer :

a. *L'humidité totale* ou naturelle, qui intéresse l'industriel. C'est toute l'eau qui peut être extraite aisément du charbon (par exemple à l'étuve à 100-105°), norme (M. 03-002).

Son évaluation se fait généralement en deux fractions :

*L'humidité libre* : c'est la perte de poids de l'échantillon qui se met en équilibre avec l'atmosphère du laboratoire;

*L'humidité sur sec à l'air* : c'est cette seconde fraction qui semble en rapport direct avec l'âge du combustible, c'est celle que nous avons déterminée.

b. *L'eau de constitution*, qui s'élimine au-dessus de 300° et que l'on mentionne avec l'humidité, mais à tort, car elle fait partie de la structure même du charbon ou des matières minérales qui l'accompagnent.

2° La valeur trouvée varie selon la méthode utilisée. Nous avons déterminé l'humidité sur 2 g de l'échantillon préparé, comme il a été indiqué plus haut, en équilibre avec l'atmosphère du laboratoire par chauffage à l'étuve à 100-105°. Après 90 minutes, on pèse le vase à tarer que l'on replace ensuite à l'étuve jusqu'à ce que l'on observe plus de perte de poids.

Nous avons également utilisé le vide sulfurique et phosphorique pour sécher les échantillons, ces méthodes plus longues conduisent généralement à des résultats plus faibles. Ceci peut être attribué, d'une part à une extraction insuffisante de l'eau par le desséchant, d'autre part à la perte de gaz tels que CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> occlus dans le charbon lors du chauffage à l'étuve.

3° L'humidité peut être une source d'erreurs pour les autres déterminations, soit par les variations auxquelles elle est sujette, soit par suite d'un début d'oxydation subie par le charbon porté à 105°. Pour pallier cet inconvénient, nous avons aussi souvent que possible opéré sur des échantillons simplement séchés à l'air, en dosant simultanément l'humidité.

Nous avons cependant voulu étudier les variations de poids subies par le charbon à l'étuve à 105° et à 150°; le tableau I montre qu'elles sont très faibles : 0,2 % après 9 heures. Cependant, il est fort probable que les modifications de certaines propriétés (pouvoir cokéfiant...) sont beaucoup plus rapides et plus sensibles.

TABLEAU I  
Pertes de poids des échantillons

| ÉCHANTILLONS                           | S.M.  | G.A.  | G.B.  | B.    |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Après 2 heures d'étuve à 105°          | 13,00 | 12,20 | 17,90 | 16,00 |
| Après 9 heures d'étuve à 105°          | 12,75 | 12,05 | 17,60 | 15,70 |
| Après 2 heures d'étuve à 150°          | 12,90 | 12,30 | 18,50 | 16,40 |
| Après 9 heures d'étuve à 150°          | 12,30 | 11,50 | 17,85 | 15,45 |
| Maximum dans le vide sulfurique.....   | 12,85 | 12,10 | 17,80 | 15,70 |
| Maximum dans le vide phosphorique..... | 12,80 | 12,10 | 17,80 | ..    |

### III. Matières volatiles, cendres, pouvoir calorifique

Les matières volatiles furent déterminées en double creuset à 960° selon la norme (M. 03-004), les cendres par combustion à 825° jusqu'à poids constant, norme (M. 03-003), le pouvoir calorifique à la bombe de Berthelot, selon la norme (M. 03-005).

Étant donné la forte teneur en cendres de certains de ces échantillons, nous avons cru bon de procéder à leur analyse selon la norme (M. 03-015), d'autant plus que cette étude est nécessaire pour le calcul des matières minérales originelles.

TABLEAU II  
*Analyse des cendres*

| ÉCHANTILLONS                          | S.M. | G.A. | G.B. | B.   | L.V. | G.V. | V.   | M.   |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Cendres. ....                         | 34,1 | 21,2 | 21,5 | 17,5 | 38,9 | 17,6 | 40,6 | 21,5 |
| Si O <sub>2</sub> . ....              | 43,0 | 54,5 | 52,7 | 57,3 | 64,3 | 43,0 | 53,2 | 25,0 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .... | 50,0 | 41,9 | 34,2 | 36,4 | 28,5 | 42,1 | 27,3 | 44,0 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .... | 1,0  | 0,5  | 4,6  | 0,9  | 0,8  | 4,3  | 7,3  | 8,2  |
| Ca O. ....                            | 2,5  | 1,4  | 3,8  | 2,0  | 2,4  | 5,2  | 5,4  | 9,9  |
| SO <sub>3</sub> . ....                | 3,2  | 1,9  | 5,4  | 2,85 | 3,35 | 7,1  | 7,5  | 12,5 |

### IV. Analyse élémentaire

Le carbone et l'hydrogène furent analysés par combustion sur une grille construite au laboratoire selon

les indications de Boivin (4). Des essais faits sur des corps purs nous ont montré que la précision dépasse 0,5 % pour le carbone et 1 % pour l'hydrogène. Les absorbants utilisés sont l'anhydride phosphorique mélangé de ponce granulée, une solution de potasse à 60 % et l'ascarite.

Les prises d'essais de l'ordre de 0,4 g n'étant pas séchées préalablement, on tient compte de l'humidité lors des pesées. Le charbon est chauffé progressivement à 800° par un four mobile. Nous avons d'abord utilisé un courant d'oxygène; quand l'échantillon contient des pyrites, on a avantage à lui substituer de l'air, ce qui modère l'allure de la combustion et permet d'éviter les projections d'oxyde de fer.

Le soufre est retenu à 350° sur du chromate de plomb. Celui-ci préparé au laboratoire par double décomposition est placé dans un tube de pyrex de 10 cm de long, qui rentre à frottement doux dans le tube à combustion. Nous nous sommes assurés que, même après de nombreuses analyses conduites sur des échantillons très sulfurés, la solution de potasse ne contenait ni sulfite, ni sulfate.

L'azote a été dosé par la méthode de Kjeldhal en utilisant le mélange minéralisateur préconisé par Rudic (5) [25 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> + 10 g de SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> + 1 g de mercure].

Les teneurs en soufre des combustibles que nous étudions, étant anormalement élevées, le dosage de cet élément a fait l'objet d'une étude particulière. Les différents résultats ainsi obtenus, rapportés au charbon sec, sont rassemblés au tableau III.

TABLEAU III  
*Analyses immédiate et élémentaire*

| ÉCHANTILLONS            | S.M.  | G.A.  | G.B.  | B.    | L.V.  | G.V.  | V.    | M.    | H.    | SUB.  |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Humidité sur brut. .... | 13,0  | 12,2  | 17,9  | 16,0  | 13,3  | 15,7  | 13,6  | 43,5  | 6,5   | 24,6  |
| Cendres sur sec. ....   | 34,1  | 21,2  | 21,5  | 17,5  | 38,9  | 17,6  | 40,6  | 21,5  | 2,9   | 4,6   |
| M.V. sur sec. ....      | 26,2  | 28,6  | 26,4  | 28,7  | 21,7  | 26,9  | 24,7  | 46,8  | 41,1  | 38,9  |
| P.C. sur sec. ....      | 4.180 | 5.310 | 5.430 | 5.850 | 4.360 | 5.660 | 3.820 | 3.970 | 7.620 | 6.920 |
| Carbone sur sec. ....   | 42,0  | 53,8  | 54,9  | 59,4  | 42,6  | 57,7  | 38,7  | 48,7  | 78,0  | 73,1  |
| Hydrogène sur sec. .... | 3,12  | 3,72  | 3,75  | 4,03  | 3,10  | 3,85  | 2,95  | 4,54  | 5,27  | 4,80  |
| Azote sur sec. ....     | 0,78  | 0,98  | 1,03  | 0,90  | 1,00  | 1,17  | 0,53  | 1,065 | 1,20  | 1,60  |

## CHAPITRE II. — DÉTERMINATION DU SOUFRE TOTAL ET DE SES DIFFÉRENTS ÉTATS

Tous les combustibles contiennent du soufre, généralement de 0,5 à 1,5 %, rarement plus de 5 %. Mais, bien qu'en faible quantité, cet élément n'en a pas moins une grosse importance (6). Les charbons sulfurés sont difficilement utilisables, non seulement comme combustibles dans les foyers domestiques et industriels, mais

aussi pour d'autres usages, comme la fabrication du coke métallurgique.

### I. Détermination du soufre total

A. *Différents dosages proposés.* — Le principe de ces dosages est toujours le même; le soufre est oxydé

en acide sulfurique qui est ensuite déterminé, soit par acidimétrie, soit par gravimétrie à l'état de sulfate de baryum. L'oxydation peut avoir lieu :

1° *En tube scellé*, avec de l'acide nitrique sous pression. Après ouverture du tube on chasse l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique, on dilue et l'on précipite le sulfate de baryum. C'est la méthode de Cariuș, surtout utilisée par les organiciens; d'un emploi délicat elle n'a été que rarement appliquée au charbon.

2° *Dans une bombe*, après détermination du pouvoir calorifique. On recueille les eaux de lavage et après oxydation totale à l'eau de brome, on précipite le sulfate de baryum. E. GAWRILENKO (7) substitue la soude à l'eau; J. BARTHEL, H. HERGLOTZ et A. LISSNER (8) associent cette technique à la conductimétrie.

On détermine ainsi le « soufre volatil à la bombe »; pour obtenir le « soufre total », il est nécessaire de soumettre les cendres à une fusion alcaline.

Compte tenu de cette précaution, cette méthode est très précise. On doit mentionner ici le travail de Parr (9) qui préconise l'attaque du charbon dans une bombe spéciale par un mélange de peroxyde de sodium et de perchlorate de potassium.

3° *Dans un courant d'air ou d'oxygène*. Les méthodes proposées diffèrent plus ou moins selon la température et l'appareil utilisés. R. BELCHER et C. E. SPOONER (10) W. GROTE et H. KREKELER (11). En réalité, ces dosages ne concernent que le soufre volatil.

4° *Dans un simple creuset* on minéralise tout le soufre du charbon en chauffant celui-ci au rouge avec un mélange contenant deux parties en poids d'oxyde de magnésium calciné et une partie de carbonate de potassium. Après calcination, le résidu est repris par de l'eau chaude additionnée d'eau de brome jusqu'à complète oxydation de tous les composés sulfurés en sulfates, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, on chasse l'excès de brome et les sulfates sont dosés gravimétriquement. C'est la méthode d'Eschka qui est de beaucoup la plus utilisée, c'est celle qui a été normalisée par AFNOR et par d'autres pays. Norme (M. 03-008).

D'après W. A. SELVIG et A. C. FIELDNER (12), les résultats obtenus par les trois méthodes (Parr, Bombe et Eschka) sont équivalents, tout au moins quand la quantité de soufre à analyser n'est pas trop importante et la méthode d'Eschka semble nettement la plus pratique.

*B. Critiques à la méthode d'Eschka.* — Bien que très répandue la méthode d'Eschka a fait l'objet d'un certain nombre de critiques surtout quand la teneur en soufre est importante. Fr. FISHER (13) étudiant du charbon d'Arsa, contenant jusqu'à 10 % de soufre dont 8 % sous forme organique, obtient ainsi des résultats systématiquement trop faibles. Des critiques semblables ont été faites par de nombreux auteurs entre autres : M. H. RICHTER (14), E. DITTRICH (15).

On peut supposer qu'une partie du soufre volatil traverse la masse du mélange d'Eschka sans réagir et échappe ainsi au dosage. Pour pallier cette difficulté, de nombreuses modifications de la méthode ont été proposées.

Certains veulent changer l'agent minéralisant, comme C. HACKL (16) qui utilise un mélange, carbonate de sodium, permanganate de potassium. TER MEULEN (17) chauffe dans un tube à réaction la nacelle contenant le charbon additionné de soude et de magnésie, un courant d'air entraîne les produits de combustion dans une solution de potasse, après l'essai on y joint le contenu de la nacelle. G. L. STANDIKOFF et N. G. TIROV (18) pensent éviter cette perte de composés sulfurés volatils en opérant en double creuset et en remplissant l'intervalle par un mélange d'Eschka. Sauf ce dernier perfectionnement, qui a été parfois utilisé, J. Hamaker, J. Kreulen (23), toutes les autres modifications proposées ont rapidement été abandonnées comme entraînant plus de complications que d'améliorations réelles des résultats.

On doit mentionner ici le dosage récemment préconisé par E. STRAMBI (21) où l'attaque du charbon par le mélange d'Eschka a lieu dans une bombe calorimétrique.

Cette méthode serait, d'après l'auteur puis L. DAVIES et P. J. JACKSON (22), à la fois plus rapide et plus exacte que celle d'Eschka. En réalité, si la durée totale de l'essai est ainsi diminuée, par contre le travail effectif du manipulateur est très sensiblement accru. D'autre part, pendant les essais comparatifs il est possible que l'attaque par le mélange d'Eschka n'ait pas été conduite dans les conditions les plus favorables; il est fait mention « d'une heure de chauffe pendant laquelle le mélange a été agité avec un fil de platine ». Or, si l'on opère suffisamment lentement, pour être totale l'attaque doit être prolongée deux heures et même plus surtout pour des échantillons contenant beaucoup de soufre. En outre, on a avantage à ne pas agiter le contenu du creuset.

De l'ensemble des travaux précédemment cités il résulte que l'application de la méthode d'Eschka à des charbons très sulfurés, et dont l'indice des matières volatiles est élevé, est très discutable.

Lorsque la teneur en soufre d'un combustible est supérieure à 2 %, la norme AFNOR recommande déjà de contrôler la valeur ainsi obtenue, par une détermination du soufre combustible à la bombe qui doit toujours lui être inférieure.

*C. Détermination du soufre total dans les charbons du Keuper.* — Dans l'étude que nous poursuivons, nous sommes dans des conditions particulièrement défavorables; teneur en soufre (5 à 12 %), indice de matières volatiles (22 à 47 %); aussi avons-nous voulu nous assurer que non seulement les résultats fournis

par la méthode d'Eschka étaient reproductibles, mais encore qu'ils ne comportaient pas une erreur systématique par défaut et ceci en les comparant à ceux de la détermination du soufre total à la bombe.

Après quelques essais non reproductibles, nous avons obtenu des résultats concordants, à condition de prendre les précautions suivantes, afin d'éviter toute perte de soufre. L'échantillon 0,5 g de charbon mélangé intimement à 2 g de mélange d'Eschka est placé dans le fond d'un creuset en porcelaine puis recouvert uniformément d'une couche de 2 g de mixture. Le creuset, protégé par un écran d'amiante de toutes perturbations dues au gaz, est chauffé d'abord très doucement par une flamme de bunsen aussi faible que possible, pendant 1 h à 1 h 1/2 puis, lentement, sa température est portée de 250° environ jusqu'à 800° en 1 h 1/2. Ce n'est que pendant le dernier quart d'heure que l'on peut mélanger la masse avec un fil de platine.

Les valeurs ainsi obtenues sur divers échantillons au cours de deux essais sont consignées au tableau IV; elles ont été vérifiées par la détermination du soufre total à la bombe. On procède exactement comme lorsque l'on veut déterminer le pouvoir calorifique d'un charbon. On utilise une bombe calorimétrique à deux pointeaux, 10 g de soude dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'eau sont placés dans la bombe avant l'essai. L'air se trouvant initialement dans la bombe n'est pas balayé par le courant d'oxygène lors du remplissage, les oxydes d'azote catalysant la formation de SO<sub>3</sub>, Bradley, M. J. Corbin, R. M. et Floyd T. W. (23). Après combustion on balaye la bombe par un courant d'oxygène que l'on fait barboter ensuite dans une solution d'hypobromite de sodium destinée à retenir les composés sulfurés qui ne se seraient pas dissous dans la solution de soude; cette précaution s'est révélée superflue.

On joint les eaux de lavage de la bombe à la solution sodique, puis après oxydation à l'eau de brome, on précipite le sulfate de baryum correspondant au soufre volatil à la bombe. Par ailleurs, on dose celui des cendres après fusion alcaline. Cette seconde fraction reste très faible malgré la forte teneur en cendres dont on ne connaît pas la composition a priori.

TABLEAU IV  
*Dosage du soufre total*

| ÉCHANTILLONS | ESCHKA |       | BOMBE     |        |         |
|--------------|--------|-------|-----------|--------|---------|
|              | I      | II    | S VOLATIL | S FIXE | S TOTAL |
| S.M. ....    | 12,75  | 12,75 | 12,35     | 0,35   | 12,70   |
| G.A. ....    | 7,92   | 7,83  | 7,65      | 0,23   | 7,88    |
| G.V. ....    | 5,28   | 5,22  | 5,08      | 0,20   | 5,28    |
| V. ....      | 5,15   | 5,14  | 4,60      | 0,51   | 5,11    |
| M. ....      | 6,95   | 6,80  | 6,45      | 0,35   | 6,80    |

L'examen du tableau IV met en évidence la concordance des différentes déterminations. La méthode d'Eschka ne fournit pas de valeurs systématiquement trop faibles, ce qui justifie son application dans la présente étude. Nous pouvons donc conclure en accord avec LANZMANN (24), SIMPKIN et JONES (25) que d'une exécution relativement simple elle est applicable aux combustibles contenant beaucoup de soufre, à condition d'éviter toute perte en opérant comme nous l'avons indiqué.

## II. Les différents états du soufre

Le soufre est présent dans les charbons sous forme organique et minérale.

La nature des composés organiques sulfurés des combustibles est pratiquement inconnue (26) [1], mais il semble prouvé, aujourd'hui, qu'avec les composés azotés ils interviennent dans la constitution même du combustible. Moins celui-ci contient de soufre, plus la fraction organique de cet élément est importante. Sa principale source est la plante-mère, mais ce ne doit pas être la seule. En effet, le soufre organique croît avec le soufre minéral mais moins vite que ce dernier.

Les minéraux sulfurés sont essentiellement des sulfates et des pyrites. La quantité et la répartition de ces dernières sont extrêmement variables. Elles peuvent être inexistantes ou représenter une importante fraction du soufre dans des échantillons très sulfurés (St-Menge); elles se rencontrent en rognons de quelques centimètres aussi, bien que finement dispersées dans la masse du combustible. Ceci explique les multiples origines qu'on leur prête (activité bactérienne, réduction des sulfates par les matières organiques). La formule généralement admise est S<sub>2</sub>Fe.

Les sulfates sont généralement moins abondants; ce sont le sulfate de chaux sous forme de gypse (SO<sub>4</sub>Ca, 2H<sub>2</sub>O) et le sulfate ferreux provenant sans doute de l'oxydation des pyrites.

THIESSEN (6) prétend que leur présence dénote un début d'oxydation.

Le soufre peut se rencontrer parfois à l'état libre (27). Dans certains cas sa présence provient d'une oxydation des pyrites (28).

La détermination de la répartition du soufre dans un charbon n'est pas courante, elle présente surtout un intérêt pour calculer les matières minérales ainsi que nous le ferons plus loin.

La méthode généralement préconisée est celle de Parr et Powell (29). L'acide chlorhydrique dans certaines conditions dissout les sulfates et les différents composés du fer, sans toucher aux pyrites qui peuvent être oxydées ultérieurement par l'acide nitrique. Le soufre organique se déduit par différence.

Des modifications plus ou moins importantes ont été proposées concernant surtout l'évaluation des pyrites.

Ainsi W. MANTEL et W. RADMACHER (30) les réduisent avec de l'hydrogène naissant puis dosent l'hydrogène sulfuré, précipité par du cadmium, par iodométrie.

Généralement on préfère les oxyder comme l'a préconisé POWELL, certains craignent avec WALTER et BIELENBERG (31) que l'attaque ne soit pas totale et ajoutent de l'eau de brome à l'acide nitrique. Cependant, il semble plutôt que le soufre organique risque de passer en solution dans l'acide nitrique et, maintenant, on détermine directement le fer qui permet de calculer le soufre correspondant (WOOLHOUSE, MANCUBI et LONDON, YOUNG) [32, 33, 34]. MOTT (35) diminue la durée de la dissolution en opérant à l'ébullition. Des essais analogues avaient été faits par YANCEY et FRASER (36).

LONDON (37) supprime l'attaque par l'acide nitrique, il considère que les seuls composés du fer qui ne sont pas extraits par l'acide chlorhydrique sont les pyrites; le dosage du fer dans les cendres et dans l'extrait chlorhydrique permet de déduire le fer des pyrites par

simple différence. MAYER (38), puis J. VENTER et L. COPPERS (39) opèrent de façon analogue en calcinant le résidu du lavage chlorhydrique puis en déterminant le fer des cendres ainsi obtenues.

*Méthode utilisée.* — Nous avons dosé les sulfates par la méthode classique telle que l'a décrite Himus (40); 5 g de charbon sont agités dans une étuve à 60° pendant 40 heures avec 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 3 %. On filtre et on lave sur creuset de Schott; la solution additionnée d'un peu d'eau de brome est portée à l'ébullition; les oxydes sont précipités dans le filtrat, on dose le soufre à l'état de sulfate de baryum tandis que les oxydes repris par l'acide chlorhydrique fournissent une solution dans laquelle le fer est évalué par la méthode de Reinhardt (41).

Nous avons déterminé le soufre des pyrites comme LONDON, en analysant les cendres. Le fer est calculé par différence entre celui des cendres et de la solution chlorhydrique. Le soufre s'en déduit en multipliant par

TABLEAU V  
Répartition du soufre

| ÉCHANTILLONS                | S.M.  | G.A. | G.B. | B.   | L.V. | G.V. | V.   | M.   | H.  | SUB. |
|-----------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| S total.....                | 12,75 | 7,9  | 3,55 | 6,0  | 6,6  | 5,28 | 5,15 | 6,8  | 0,6 | 0,4  |
| S des sulfates.....         | 1,70  | 2,25 | 1,90 | 1,55 | 1,25 | 1,4  | 0,25 | 2,2  |     |      |
| Fer des cendres....         | 12,2  | 6,25 | 5,15 | 4,48 | 7,80 | 5,2  | 7,80 | 6,65 |     |      |
| Fer soluble.....            | 4,4   | 3,95 | 4,90 | 2,93 | 3,85 | 3,5  | 3,80 | 3,35 |     |      |
| Fer des pyrites....         | 7,8   | 2,3  | 0,26 | 1,55 | 3,95 | 1,7  | 4,0  | 3,3  |     |      |
| S des pyrites.....          | 9,0   | 2,7  | 0,3  | 1,8  | 4,5  | 1,95 | 4,6  | 3,8  |     |      |
| S libre et S organique..... | 2,05  | 2,95 | 1,35 | 2,65 | 0,85 | 1,9  | 0,3  | 0,8  |     |      |

le coefficient 1,15 communément admis et qui correspond à la formule S<sub>2</sub>Fe. Les résultats ainsi obtenus ont été rassemblés au tableau V.

Le soufre qui n'entre pas dans les composés miné-

raux sulfates, sulfures, se trouve probablement en partie sous forme de combinaisons organiques, en partie à l'état libre, ainsi que l'admettent de nombreux auteurs (27).

### CHAPITRE III. — RECONSTITUTION DES MATIÈRES MINÉRALES

#### I. Nécessité de rapporter les caractéristiques au charbon pur

Les diverses caractéristiques mentionnées au tableau II ne peuvent pas servir de base à une étude comparative, car elles ont été déterminées sur le charbon sec; or, les teneurs en cendres et en soufre montrent que dans les échantillons analysés la substance organique est associée à des matières minérales de natures diverses dont la présence risque de perturber notablement les différentes déterminations.

Les valeurs obtenues ne seront significatives que si on les rapporte au charbon pur.

#### II. Définition du charbon pur

L'origine et le degré de dispersion des matières minérales sont très variables. Certaines se retrouvent dans le gisement par le jeu de mécanismes étrangers à l'incarbonisation (érosion, sédimentation, précipitation...); elles peuvent être agglomérées en masses distinctes (rognons) faciles à séparer et constituer une fraction

importante des échantillons. Les autres proviennent de la plante-mère et sont finement dispersées dans la substance organique à laquelle elles peuvent même être combinées; généralement elles sont peu abondantes mais font, en quelque sorte, partie du combustible. Naturellement tous les cas intermédiaires sont susceptibles d'exister simultanément. Aussi est-il très difficile de faire une discrimination entre la matière organique et les minéraux associés.

Nous avons conventionnellement considéré le charbon pur comme composé exclusivement de carbone, hydrogène, oxygène, azote; toutes les substances minérales et tout le soufre constituant des impuretés. Cependant, le soufre qui n'a pas été dosé à l'état de sulfates et de pyrites doit se retrouver en partie sous forme élémentaire, provenant vraisemblablement de l'oxydation des pyrites, en partie inclus dans des combinaisons organiques.

### III. Détermination sur charbon pur

Le plus simple serait de se débarrasser des corps étrangers par lavage, mais on se heurte à une double difficulté.

1° Si certains minéraux sont facilement éliminés comme nous l'avons constaté en extrayant des pyrites pures à partir des échantillons de St-Menge, d'autres sont trop intimement liés au combustible ou leur densité en est trop voisine pour pouvoir en être ainsi séparés.

2° La matière organique n'est pas homogène. Au cours des manipulations, l'échantillon risque de s'enrichir plus ou moins en tel constituant pétrographique et de ne plus présenter les caractéristiques moyennes recherchées.

Cependant, certains auteurs : BRINSMAID (42), HIMUS et BASAK (43), VENTER et COPPERS (39) déterminent les caractéristiques d'un charbon sur des fractions provenant de son enrichissement. Ils obtiennent ainsi les variations de la propriété étudiée en fonction de la teneur en cendres, une extrapolation permet de connaître la valeur correspondant au charbon pur. Cette méthode est séduisante, mais son application est réduite au cas assez rare où les impuretés minérales aussi bien que la substance organique sont toutes deux homogènes. Son emploi ne peut être justifié qu'en fin d'opération et encore demeure-t-il toujours sujet à caution, si bien que VENTER et COPPERS ne la préconisent que comme vérification.

Généralement, les diverses déterminations sont effectuées sur un échantillon moyen puis ramenées au charbon pur par le calcul. Cependant, cette opération n'est pas aisée.

1° Les cendres dont on connaît facilement la quantité et la composition sont différentes des matières miné-

rales du charbon qui subissent d'importantes modifications pendant la combustion, mais dont il faut connaître la valeur pour définir la proportion de charbon pur dans les échantillons.

2° Des éléments engagés dans des corps minéraux sont susceptibles de perturber certaines déterminations, carbone, oxygène, hydrogène, matières volatiles.

### IV. Calcul des matières minérales

Certains auteurs assimilent les matières minérales aux cendres; cette façon d'opérer peut être justifiée pour de faibles teneurs. Mais dès que des variations de l'ordre de 10 % sur les cendres ont une répercussion notable sur les autres déterminations, on doit prévoir le comportement probable des matières minérales pendant la combustion en tenant compte de la température de calcination des cendres, soit 825° dans nos expériences, et des minéraux le plus fréquemment rencontrés dans les charbons, MARSON et COBB (44).

1° La silice, l'alumine, la chaux libres ou combinées ne subissent vraisemblablement pas de modifications.

2° Les carbonates sont totalement décomposés, il ne reste que l'oxyde métallique.

3° Le fer, quelle que soit sa forme initiale, conduit au sesqui-oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

4° Le soufre libre et pyritique brûle, mais une partie du  $\text{SO}_3$  peut se combiner aux oxydes alcalins et alcalino-terreux pour donner les sulfates stables à 825°, alors que les autres sulfates, particulièrement celui du fer, sont dissociés.

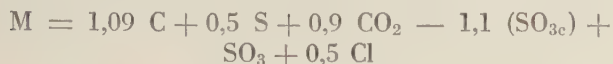
5° Tous les minéraux sont deshydratés, c'est le point le plus litigieux, car l'eau de constitution des schistes et des argiles est mal connue. Or, sauf pour des charbons assez particuliers, très pyriteux, par exemple ceux du Keuper, ce sont surtout des schistes qui accompagnent les combustibles. La détermination directe de cette eau d'hydratation est impossible à cause de la substance organique du charbon, les dosages ont été faits sur des stériles isolés, les valeurs ainsi obtenues sont variables (2,3 à 17 %), la teneur moyenne générale est de 9,65 %.

De nombreuses formules ont été proposées pour calculer les matières minérales; elles sont d'autant plus complètes qu'elles prévoient un plus grand nombre des transformations mentionnées. Toutes tiennent compte de la deshydratation des schistes, mais en adoptant un coefficient variable.

GEORGIADIS (45) multiplie simplement la teneur en cendres par le facteur moyen 1,08 assez fréquemment retenu, c'est ainsi que nous procéderons avec les échantillons de La Houve et du subbitumineux, « assez purs » pour ne pas nécessiter une reconstitution laborieuse des matières minérales.

Parmi les équations les plus répandues on peut citer celles de Parr et Wheeler, Thiessen (46), Tideswell et Wheeler (47), Mott et Spooner (48), Mayer (38). Mais de beaucoup la plus complète, la plus exacte et la plus utilisée est celle de King, Maries et Crossley (K.M.C.) [49].

En réalité, ces auteurs en ont donné plusieurs variantes selon l'origine du charbon afin de tenir compte de la composition régionale des schistes et des carbonates, par exemple en Angleterre :



où M désigne les matières minérales, C les cendres, S le soufre pyritique,  $CO_2$  l'anhydride carbonique des carbonates,  $SO_{3c}$  l'anhydride sulfurique dans les cendres,  $SO_3$  celui du charbon et Cl le chlore total.

Comme on le voit, l'application de cette formule nécessite un certain nombre de déterminations (soufre pyritique, sulfates...) qui ne sont pas courantes; aussi BROWN, CALDWEL et FEREDAY (50) ont-ils essayé de lui substituer, à l'aide de données statistiques, une équation dans laquelle ne figurent que des caractéristiques classiques.

#### V. Reconstitution des matières minérales des échantillons étudiés

Les diverses équations proposées résultent d'études plus ou moins statistiques sur les charbons d'une région (située généralement en Angleterre ou en Amérique). Aussi, pour étudier les combustibles du Keuper, assez particuliers, nous a-t-il paru préférable d'essayer de reconstituer les matières minérales, à l'aide de diverses hypothèses, compte tenu de l'analyse des cendres (chapitre I) et des divers états du soufre (chapitre II). SCHÖBERL (51) a utilisé, tout récemment, un procédé analogue pour étudier l'action des matières minérales dans la détermination de l'oxygène.

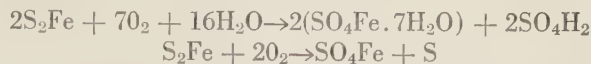
Nous n'avons pas pu déceler la présence de carbonates et de chlorures dans les différents échantillons étudiés. L'action d'un acide sur le charbon ne donne pas de dégagement gazeux susceptible de troubler l'eau de baryte. Les eaux de lavage ne présentent pas de louche au nitrate d'argent.

A. Une partie notable des matières minérales est constituée par des pyrites (tableau VI A.).

B. Les deux sulfates que l'on rencontre le plus fréquemment dans les charbons sont ceux de chaux et de fer. En l'absence de carbonate, le calcium est susceptible d'exister à l'état de sulfate ( $SO_4Ca.2H_2O$ ) [gypse] ou de silicate. Pour plus de facilité nous admettrons qu'il est exclusivement sous forme de sulfate. Cette hypothèse ne risque pas d'entraîner de grosses erreurs du fait des faibles teneurs en cet élément; elle est

justifiée par la faible teneur des cendres en alumine, ce qui limite la possibilité de la présence d'argiles, par la nature des sols encaissants, et surtout par l'existence de quantités importantes de sulfates. (Tableau VI B.)

C. Le soufre sulfatique restant doit être combiné au fer ( $SO_4Fe.7H_2O$ ) provenant vraisemblablement de l'oxydation des pyrites.



La première de ces réactions explique l'absence de carbonate, l'acide sulfurique chassant l'anhydride carbonique et formant du sulfate de calcium; la seconde implique la présence de soufre libre;

Le sulfate de fer  $SO_4Fe.7H_2O$ , perd probablement une partie de son eau de cristallisation pendant la détermination de l'humidité. Celle-ci n'intervient pas dans le calcul des matières minérales, car elle est déjà déduite sur « sec ». Pour étudier cette deshydratation nous avons porté à l'étuve à  $100^\circ$  pendant deux et trois heures des cristaux de sulfate ferreux  $SO_4Fe.7H_2O$ , soit seuls, soit finement broyés et mélangés aussi intimement que possible à raison de 10 % et 20 % avec un charbon dont l'humidité était connue. Les pertes de poids du sulfate ainsi observées sont comprises entre 36,6 % et 38,4 % et ne correspondent pas à une deshydratation complète 45,4 % mais plutôt à la perte de six molécules d'eau, 38,8 %. Nous avons donc considéré qu'après dosage de l'humidité le sulfate de fer se rencontre dans les échantillons à l'état de monohydrate  $SO_4Fe.H_2O$  et c'est sous cette forme que nous en tenons compte dans l'estimation des matières minérales. (Tableau VI C.)

Il est certain que pendant le séjour à l'étuve le sulfate ferreux subit une oxydation plus ou moins partielle. Même si celle-ci était totale son influence serait faible, puisque pour une molécule de sulfate  $SO_4Fe.H_2O$  soit 170 g, le poids maximum d'oxygène fixé est 8 g soit 4,70 %. Nous avons, cependant, dosé le fer ferrique dans du sulfate ferreux ayant séjourné trois heures à  $100^\circ$ ; celui-ci correspond à 8,5 % du fer initial, ce qui, sur le sulfate, entraîne une augmentation de poids de 0,40 %.

D. En l'absence de carbonates, nous pouvons estimer que le fer qui n'est pas combiné au soufre, soit à l'état de pyrite, soit à l'état de sulfate, se trouve sous l'une des formes plus ou moins hydratées de l'oxyde ferrique  $Fe_2O_3$ , la limonite  $2Fe_2O_3.3H_2O$  étant la plus probable. (Tableau VI D.)

E. On peut considérer que l'alumine est combinée à la silice à l'état de kaolin  $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ . (Tableau VI E.)

F. Le reste de la silice doit se trouver sous forme de quartz dont la présence est d'ailleurs en relation avec

les terrains encaissants qui sont constitués par des grès pour la plupart de nos échantillons. (Tableau VI F.)

G. Étant donné la façon dont nous avons défini le charbon pur, composé de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote, on doit ajouter aux matières minérales déjà considérées, le soufre libre et même celui qui est combiné aux substances organiques. (Tableau VI G.)

A l'aide des diverses hypothèses que nous avons été contrainte d'avancer, nous avons pu atteindre une valeur approchée de la masse des matières minérales présentes dans les différents échantillons étudiés. Celle-ci

permet de rapporter la plupart des caractéristiques au charbon pur.

On a :

$$K = \frac{K_1 \times 100}{100 - M}$$

K désigne la détermination sur charbon pur,

$K_1$  sur charbon sec,

M la teneur en matière minérales.

Toutefois, il faut envisager l'influence des impuretés minérales sur certaines déterminations.

TABLEAU VI

*Calcul des matières minérales*

| ÉCHANTILLONS                                              |                                                                                                                  | S.M.  | G.A.  | G.B.  | B.    | L.V.  | G.V.  | V.    | M.    |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A                                                         | Soufre des pyrites.....                                                                                          | 9,00  | 2,70  | 0,30  | 1,80  | 4,50  | 1,95  | 4,60  | 3,80  |
|                                                           | Fer des pyrites.....                                                                                             | 7,80  | 2,36  | 0,26  | 1,57  | 3,91  | 1,70  | 4,00  | 3,30  |
|                                                           | S <sub>2</sub> Fe.....                                                                                           | 16,80 | 5,06  | 0,56  | 3,37  | 8,41  | 3,65  | 8,60  | 7,10  |
| B                                                         | Ca O.....                                                                                                        | 0,85  | 0,24  | 0,82  | 0,35  | 0,93  | 0,91  | 2,20  | 2,13  |
|                                                           | SO <sub>3</sub> correspondant.....                                                                               | 1,22  | 0,34  | 1,17  | 0,50  | 1,33  | 1,30  | 3,15  | 3,04  |
|                                                           | 2H <sub>2</sub> O.....                                                                                           | 0,55  | 0,15  | 0,53  | 0,22  | 0,60  | 0,58  | 1,41  | 1,37  |
|                                                           | SO <sub>4</sub> Ca, 2H <sub>2</sub> O.....                                                                       | 2,62  | 0,73  | 2,52  | 1,07  | 2,86  | 2,79  | 6,76  | 6,54  |
| C                                                         | SO <sub>3</sub> total.....                                                                                       | 4,10  | 5,50  | 4,80  | 3,80  | 2,10  | 3,50  | 5,40  | 5,50  |
|                                                           | SO <sub>3</sub> du SO <sub>4</sub> Fe - (SO <sub>3</sub> total moins SO <sub>3</sub> du SO <sub>4</sub> Ca)..... | 2,88  | 5,16  | 3,63  | 3,30  | 0,77  | 2,20  | 2,25  | 2,46  |
|                                                           | Fe O correspondant.....                                                                                          | 2,58  | 4,63  | 3,26  | 2,96  | 0,69  | 1,98  | 2,02  | 2,21  |
|                                                           | H <sub>2</sub> O correspondant.....                                                                              | 0,65  | 1,16  | 0,82  | 0,74  | 0,17  | 0,50  | 0,51  | 0,55  |
|                                                           | SO <sub>4</sub> Fe. H <sub>2</sub> O.....                                                                        | 6,11  | 10,95 | 7,71  | 7,00  | 1,63  | 4,68  | 4,78  | 5,22  |
| D                                                         | Fer à l'état de sulfate.....                                                                                     | 2,01  | 3,60  | 2,53  | 2,30  | 0,54  | 1,54  | 1,57  | 1,72  |
|                                                           | Fer combiné au soufre (fer des pyrites + fer des sulfates).....                                                  | 9,81  | 5,96  | 2,79  | 3,87  | 4,45  | 3,24  | 5,57  | 5,02  |
|                                                           | Fer total déduit des cendres.....                                                                                | 11,90 | 6,21  | 5,15  | 4,45  | 7,76  | 5,19  | 7,75  | 6,62  |
|                                                           | Fer à l'état d'oxyde.....                                                                                        | 2,09  | 0,25  | 2,36  | 0,58  | 3,31  | 1,95  | 2,18  | 1,60  |
|                                                           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> correspondant.....                                                                | 2,99  | 0,36  | 3,37  | 0,83  | 4,73  | 2,78  | 3,11  | 2,29  |
|                                                           | H <sub>2</sub> O correspondant.....                                                                              | 0,50  | 0,06  | 0,57  | 0,14  | 0,80  | 0,47  | 0,52  | 0,40  |
|                                                           | 2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O.....                                                         | 3,49  | 0,42  | 3,94  | 0,97  | 5,53  | 3,25  | 3,63  | 2,69  |
| E                                                         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                             | 0,34  | 0,10  | 0,99  | 0,15  | 0,31  | 0,76  | 2,96  | 1,76  |
|                                                           | 2SiO <sub>2</sub> .....                                                                                          | 0,40  | 0,12  | 1,17  | 0,17  | 0,36  | 0,90  | 3,49  | 2,07  |
|                                                           | 2H <sub>2</sub> O.....                                                                                           | 0,12  | 0,03  | 0,35  | 0,05  | 0,11  | 0,27  | 1,05  | 0,62  |
|                                                           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2SiO <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O.....                                      | 0,86  | 0,25  | 2,51  | 0,37  | 0,78  | 1,93  | 7,50  | 4,45  |
| F                                                         | SiO <sub>2</sub> total déduit des cendres.....                                                                   | 14,65 | 11,55 | 11,30 | 10,03 | 25,0  | 7,56  | 21,60 | 5,38  |
|                                                           | SiO <sub>2</sub> libre.....                                                                                      | 14,25 | 11,43 | 10,13 | 9,86  | 24,64 | 6,66  | 18,11 | 3,31  |
| G                                                         | S n'étant pas entré dans des combinaisons minérales.....                                                         | 2,05  | 2,95  | 1,35  | 2,65  | 0,85  | 1,90  | 0,30  | 0,80  |
| Masse des matières minérales après séchage à l'étuve..... |                                                                                                                  | 46,18 | 31,79 | 28,72 | 25,29 | 44,70 | 24,86 | 49,68 | 30,11 |

## VI. Perturbations apportées par les constituants minéraux sur les déterminations analytiques

1° *Analyse élémentaire.* — En l'absence de carbonates, tout l'anhydride carbonique dosé dans la combustion sur grille provient exclusivement de la substance organique et il n'y a pas de précaution spéciale à prendre pour rapporter la teneur en cendres au combustible pur.

L'hydrogène de l'eau d'hydratation des constituants minéraux s'ajoute pendant le dosage à celui du charbon et l'on doit en tenir compte :

$$H = \frac{(H_1 - l) \times 100}{100 - M}$$

H désigne la teneur du charbon pur en hydrogène,  
H, l'hydrogène déterminé sur charbon sec,  
 $h$  la teneur en hydrogène minéral.

Cette valeur  $h$  se déduit facilement de la reconstitution des matières minérales à laquelle nous venons de procéder en faisant la somme de toute l'eau de cristallisation. (Tableau VII H.)

Quand l'oxygène est calculé par différence, les perturbations dues à la présence des matières minérales ne peuvent pas être évaluées, car par définition même on ne détermine que l'oxygène organique. Mais l'imprécision n'en est que plus grande; en effet, la teneur en matières minérales intervient directement dans la différence, or, elle n'est connue, comme nous l'avons

déjà souligné, qu'avec une certaine approximation qui, dans les cas les plus favorables, quand le nombre des hypothèses formulées est aussi limité que possible, peut atteindre 4 à 5%. Ce qui, sur des échantillons très cendreaux, tel que celui de St-Menge, entraîne une erreur absolue de 2 % intégralement reportée sur la teneur en oxygène. Cette question sera étudiée dans la seconde partie de ce travail ainsi que l'influence des constituants minéraux sur la détermination directe de l'oxygène. Nous avons, cependant, dès maintenant rassemblé l'oxygène minéral (O) qui intervient dans ce dosage; à savoir celui de l'eau, de l'anhydride sulfurique et des oxydes de fer. (Tableau VII O.)

2° *Matières volatiles.* — Une partie des matières volatiles déterminées sur un échantillon peut provenir de ses constituants minéraux, aussi la formule de transformation de cette caractéristique doit-elle être également de la forme :

$$V = \frac{(V_1 - v) \times 100}{100 - M}$$

$V_1$  désigne la valeur déterminée sur charbon sec;

V l'indice de matières volatiles du charbon pur;

$v$  la perte de poids de l'échantillon due à la présence des matières minérales.

Ce terme dépend non seulement de la décomposition en atmosphère réductrice de certains minéraux, mais encore des réactions auxquelles ils peuvent donner lieu avec la substance organique. C'est la somme des pertes

TABLEAU VII

### *Perturbations dues à la présence des matières minérales sur certaines déterminations*

| ÉCHANTILLONS |                                                               | S. M. | G. A. | G. B. | B.   | L. V. | G. V. | V.    | M.    |
|--------------|---------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| H            | Eau de cristallisation restant au-dessus de 105°.....         | 1,82  | 1,40  | 1,27  | 1,15 | 1,68  | 1,82  | 3,49  | 2,94  |
|              | Hydrogène correspondant h.....                                | 0,20  | 0,16  | 0,14  | 0,13 | 0,19  | 0,20  | 0,39  | 0,32  |
| O            | Oxygène de l'eau restant à 105°...                            | 1,65  | 1,24  | 1,15  | 1,02 | 1,45  | 1,65  | 3,16  | 2,62  |
|              | Oxygène du $O_3$ .....                                        | 2,46  | 3,30  | 2,88  | 2,28 | 1,20  | 2,10  | 3,24  | 3,30  |
|              | Oxygène du $FeO$ .....                                        | 0,57  | 1,03  | 0,72  | 0,66 | 0,15  | 0,44  | 0,45  | 0,49  |
|              | Oxygène du $Fe_2O_3$ .....                                    | 0,90  | 0,11  | 1,01  | 0,25 | 1,42  | 0,83  | 0,93  | 0,69  |
|              | Total O, intervenant dans le dosage direct de $O_3$ .....     | 5,55  | 5,68  | 5,74  | 4,21 | 4,32  | 4,99  | 7,72  | 7,10  |
| V            | Eau de cristallisation restant au-dessus de 105°.....         | 1,82  | 1,40  | 1,27  | 1,15 | 1,68  | 1,82  | 3,49  | 2,94  |
|              | 1/2 soufre pyritique.....                                     | 4,50  | 1,35  | 0,15  | 0,90 | 2,25  | 0,97  | 2,30  | 1,90  |
|              | 48,2 % $SO_4 Fe. H_2O$ .....                                  | 2,94  | 5,27  | 3,72  | 3,37 | 0,78  | 2,26  | 2,31  | 2,52  |
|              | 53 % $SO_4 Ca$ .....                                          | 1,10  | 0,31  | 1,05  | 0,45 | 1,20  | 1,17  | 2,84  | 2,75  |
|              | 14 % $Fe_2O_3$ .....                                          | 0,42  | 0,05  | 0,47  | 0,12 | 0,67  | 0,39  | 0,44  | 0,32  |
|              | Soufre n'étant pas entré dans des combinaisons minérales..... | 2,05  | 2,95  | 1,35  | 2,65 | 0,85  | 1,90  | 0,60  | 0,80  |
|              | Matières volatiles d'origine minérale v.....                  | 12,83 | 11,33 | 8,01  | 8,64 | 7,43  | 8,51  | 11,98 | 11,23 |

de poids occasionnées par la présence des différents constituants minéraux pendant l'essai. Celles-ci peuvent parfois être aisément prévues; ainsi il y a tout lieu d'admettre que toute l'eau de cristallisation disparaît et ceci assez rapidement pour ne pas réagir avec le charbon et que la pyrite se transforme en sulfure ferreux  $\text{SFe}$  par perte de la moitié du soufre. Par contre, le comportement de certains composés ( $\text{SO}_4\text{Fe}$ ,  $\text{SO}_4\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) n'est pas évident. Pour l'étudier nous avons mélangé aussi intimement que possible et en proportions connues, généralement de l'ordre de 10 à 20 %, chacun de ces composés avec un charbon dont la teneur en cendres était faible, 2 %, et l'indice de matières volatiles soigneusement déterminé. Les échantillons ainsi constitués ont été soumis aux conditions expérimentales de l'essai (simultanément avec le charbon de référence, afin de se mettre à l'abri de toute erreur). La moyenne de plusieurs expériences nous

montre que la perte de poids correspondant au sulfate de fer  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  est de 69 %, ce qui porte à croire que la décomposition conduit au sulfure  $\text{FeS}$  (perte théorique 68,3 %) sous l'action exclusive des gaz réducteurs des matières volatiles sans toucher au carbone. Cette variation rapportée au monohydrate  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}$  est de 48,2 %.

Pour le sulfate de chaux et l'oxyde ferrique anhydres, les pertes de poids ainsi déterminées sont respectivement de 53 % et 14 %. A ces différentes matières volatiles d'origine minérale, il faut ajouter le soufre libre ou combiné aux substances organiques (tableau VII, V).

Il convient d'insister sur le fait que nous ne pouvons pas reproduire les conditions naturelles de contact et de dispersion des impuretés minérales dans les charbons, aussi les résultats obtenus ne doivent-ils être considérés que comme des approximations.

#### CHAPITRE IV. — CARACTÉRISTIQUES DES CHARBONS DU KEUPER

##### ESSAIS DE PYROGÉNATION ET DISCUSSION DE LA NATURE DE CES COMBUSTIBLES

##### I. Caractéristiques courantes

Les différentes évaluations du chapitre précédent nous ont permis de rapporter les caractéristiques classiques que nous avons déterminées sur les charbons étudiés au combustible pur (tableau VIII).

Pour préciser la nature des divers échantillons il nous a paru, en outre, nécessaire d'étudier leur comportement envers les solvants (nous nous sommes limités au mélange alcool-benzène) et la soude.

L'extraction par le mélange alcool-benzène (1/1) s'opère au soxhlet jusqu'à complète décoloration du

TABLEAU VIII  
Caractéristiques rapportées au charbon pur

| ÉCHANTILLONS                            | S. M. | G. A. | G. B. | B.    | L. V. | G. V. | V.    | M.    | H.    | SUB.  |
|-----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Matières minérales calcu-<br>lées.....  | 46,2  | 31,8  | 28,7  | 25,3  | 44,7  | 24,8  | 50,0  | 30,1  | 3,1   | 5,0   |
| Carbone.....                            | 78,0  | 78,9  | 77,0  | 79,4  | 77,1  | 76,8  | 77,3  | 69,6  | 80,3  | 77,0  |
| Hydrogène.....                          | 5,41  | 5,22  | 5,06  | 5,22  | 5,27  | 4,85  | 5,25  | 6,04  | 5,49  | 5,05  |
| Azote.....                              | 1,45  | 1,45  | 1,45  | 1,20  | 1,80  | 1,55  | 1,07  | 0,93  | 1,24  | 1,68  |
| Oxygène par différence..                | 15,1  | 14,4  | 16,4  | 14,2  | 15,8  | 16,8  | 16,4  | 23,4  | 12,95 | 16,3  |
| Indice des matières vola-<br>tiles..... | 24,9  | 25,4  | 25,7  | 26,8  | 25,8  | 24,5  | 25,6  | 50,4  | 42,4  | 41,0  |
| Pouvoir calorifique.....                | 7.770 | 7.800 | 7.610 | 7.830 | 7.880 | 7.520 | 7.620 | 5.690 | 7.870 | 7.280 |
| Extraits alcool-benzène...              | 8,5   | 7,4   | 6,2   | 5,8   | 6,0   | 5,2   | 7,8   | —     | —     | —     |
| Acides humiques.....                    | 0,9   | 0,7   | 0,8   | 0,4   | 0,7   | 1,7   | 1,5   | —     | —     | —     |

solvant passant dans l'extracteur. Le volume de la solution ainsi obtenue est réduit par distillation sous vide jusqu'à quelques  $\text{cm}^3$ , que l'on transvase dans un cristalliseur préalablement taré. On évapore ensuite sous vide jusqu'à poids constant.

Le passage des lignites aux charbons bitumineux correspond, selon la plupart des auteurs, à la disparition des acides humiques, qui ont donné lieu à un

certain nombre de travaux : KREULEN (52), M<sup>lle</sup> VERMYNK (53), M<sup>lle</sup> GANZ (54), BRUSSET (55). Ces composés sont généralement mal définis et leur dosage est également très imprécis. Nous considérons, comme acides humiques, la fraction de l'échantillon (10 g environ), que l'on extrait après 24 heures d'agitation à la température ambiante, avec 125  $\text{cm}^3$  d'une solution de soude à 4 %, et qui est ensuite précipitée par l'acide

chlorhydrique. La suspension colloïdale ainsi formée est centrifugée, le culot lavé et séché sous vide jusqu'à poids constant.

## II. Pyrogénations

Les différents échantillons ont été également soumis à une pyrogénéation fractionnée selon la méthode préconisée par P. LEBEAU (56).

Le charbon est pyrogéné dans le vide jusqu'à 1000° par paliers de 100°, les gaz dégagés à chaque température sont recueillis et analysés. Ce savant a opéré sur un grand nombre de combustibles très variés, allant du bois aux anthracites, et a remarqué que les courbes relatives à chaque groupe de combustibles ont des allures caractéristiques. On peut donc par de tels essais obtenir d'utiles indications sur la nature de l'échantillon étudié. La méthode a été décrite par divers auteurs, entre autres par M<sup>lle</sup> MICHEL (57).

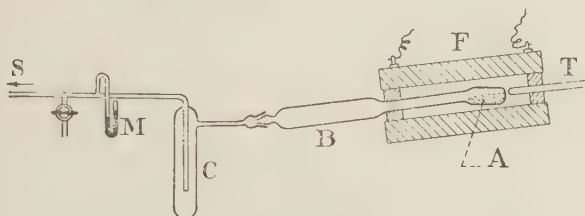


FIG. 1. — Schéma de l'appareil à pyrogénéation

A : échantillon; B : ampoule de silice; C : condenseur; M : manomètre; S : trompe de Sprengel; T : thermocouple; F : four.

L'appareil utilisé est représenté sur la figure 1. L'échantillon (1 g environ) est placé en A dans une ampoule de silice transparente légèrement inclinée, de telle sorte que les goudrons puissent facilement s'écouler dès leur formation, sans entraîner de charbon jusqu'en B à l'extérieur du four où ils sont soustraits au craquage. Un rodage normalisé relie ce dispositif à un appareil en pyrex comprenant un condenseur C maintenu à  $-80^{\circ}$ , où sont retenus les eaux et autres produits légers, un manomètre M, un robinet permettant de faire le vide préliminaire et d'introduire l'air en fin d'essai, enfin une trompe de Sprengel S.

La montée en température d'un palier au suivant est contrôlée par un thermocouple T et s'effectue en un quart d'heure environ; l'extraction des gaz dure au total une heure, ce qui est généralement suffisant. P. LEBEAU et M. PICON (58) ont récemment indiqué qu'on pourrait réduire ce délai en utilisant une pompe à diffusion.

On jauge le volume gazeux dégagé à chaque température. Par passage dans l'air liquide, on fractionne le mélange en deux parties; les gaz incondensables ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) et les condensables ( $\text{SH}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ...). Quand la concentration en hydrogène du premier

groupe est très importante, on facilite l'analyse en le séparant par adsorption des autres constituants sur un gel de silice refroidi à  $-195^{\circ}$ , la désorption a lieu facilement à  $+150^{\circ}$ . L'analyse se poursuit sur la cuve à mercure, où l'on absorbe les divers gaz par des réactifs appropriés; LEBEAU et BEDEL (59) pour l'oxyde de carbone, acétate de zinc en solution acétique pour l'hydrogène sulfuré, si c'est nécessaire, uniquement, potasse à 40 % pour l'anhydride carbonique, acide sulfurique à  $63^{\circ}$  B pour les éthyléniques supérieurs, réactif de LEBEAU et DAMIENS (60) pour l'éthylène. Enfin, le méthane et l'hydrogène, d'une part, les carbures saturés supérieurs, d'autre part, sont déterminés par une combustion eudiométrique.

Plusieurs essais conduits sur un même combustible nous ont permis d'obtenir des valeurs concordant à mieux de 5 %. Les faibles divergences observées peuvent provenir : d'un manque de reproductibilité du chauffage, aussi a-t-on avantage à utiliser un régulateur de température, et d'un léger craquage des goudrons qui, avec certains échantillons, surtout des lignites, est difficile à éviter.

Nous avons pensé refroidir brusquement le goudron à l'aide d'un serpentín situé juste à la sortie du four et où circule de l'eau. Ce dispositif a l'effet inverse de celui qui est prévu, les goudrons se condensant avant la sortie du four. Pour éviter le craquage, le mieux est l'inclinaison de l'ampoule de silice.

Les résultats des pyrogénations fractionnées, effectuées sur les divers échantillons étudiés, ont été rapportés au combustible pur. L'hydrogène sulfuré présent en quantité variable provient en grande partie du soufre minéral (pyrites, soufre libre), aussi l'avons-nous déduit du volume gazeux total obtenu à chaque palier. Cependant l'hydrogène associé au soufre doit être fourni par le charbon et ceci, fort probablement, par une série de réactions complexes entre le soufre et les produits de la pyrolyse (eau, hydrogène...), principalement vers  $500^{\circ}$ . Aussi ignorons-nous comment les dégagements gazeux recueillis en sont perturbés.

## III. Classification

Les combustibles solides diffèrent plus ou moins les uns des autres; en effet leur nature est fonction à la fois de la substance mère, des conditions de dépôt, des actions géologiques, aussi est-il évident que la probabilité, pour que des charbons soient identiques, est très faible. Cependant il est nécessaire de les grouper, tant pour leur utilisation que pour leur étude. H. J. ROSE (61) a fait une mise au point bibliographique des nombreuses classifications qui ont été proposées (géologique, pétrographique...). Pour avoir une idée assez complète d'un combustible, on doit tenir compte à la fois de sa pureté, de son type, et de son degré d'incarbonisation (rang).

Le type est régi par la nature de la substance originelle et son degré de destruction. On distingue les charbons humiques qui ont pour origine des plantes décomposées en atmosphère humide, les saprolitiques formés en eau stagnante par le plankton, les liptolitiques provenant des résines et des cires. Les plantes sont formées de substances (sucres, celluloses, pentosanes, protéines, lignines, résines, cires, gommes) qui sont de plus en plus résistantes à la décomposition. D'après WHITE, en milieu stagnant, rapidement toxique, l'attaque biochimique s'arrête vite, donnant une gelée qui se transforme plus tard en vitrain, tandis qu'en milieu plus aéré la décomposition se poursuit, pouvant être à l'origine du clarain, du durain et même des pseudocanals.

Les charbons du Keuper que nous étudions ont tous, comme le montre RICOURT, une même formation allochtone qui peut expliquer à la fois leurs abondantes impuretés minérales et leur structure essentiellement à base de vitrain.

Il est communément admis qu'au cours des âges, et sous l'influence des facteurs géologiques, la substance originelle (tourbe) subit une série de transformations et passe par les stades successifs, lignite, houille, anthracite. Cette évolution qui constitue le phénomène d'incarbonisation s'effectue plus ou moins vite selon les circonstances. Elle consiste essentiellement en un enrichissement en carbone et une perte en oxygène qui affectent profondément les propriétés chimiques et physiques du charbon, si bien que c'est son degré d'incarbonisation, ou « rang », qui en détermine l'utilisation et la valeur. Si l'on porte, selon les trois axes d'un diagramme triangulaire, les teneurs en carbone, hydrogène et oxygène des combustibles purs, on obtient des points qui se situent à l'intérieur d'un domaine relativement étroit; en se déplaçant le long de celui-ci, on parcourt une courbe qui, en quelque sorte, correspond au phénomène d'incarbonisation. Sur un tel graphique, on peut remarquer que les courbes correspondant à la constance d'une caractéristique sont simples. Van KREVELLEN (62) a repris et perfectionné cette représentation; il porte selon deux axes orthogonaux les rapports  $O/C$  et  $H/C$ ,  $C$ ,  $O$  et  $H$  étant proportionnels au nombre d'atomes-gramme de carbone, d'oxygène, d'hydrogène contenus dans le charbon. Cette méthode évite de rapporter les résultats au combustible pur, puisque l'on utilise des rapports, ce qui est particulièrement avantageux lorsque l'oxygène est déterminé directement et rapidement. De plus, le fait d'utiliser comme base de comparaison les masses atomiques des constituants du charbon permet une interprétation plus suggestive. Aussi avons-nous porté sur un tel graphique (fig. 2) les points représentatifs des différents combustibles étudiés. Les points correspondant aux charbons du Keuper sont remarquablement groupés dans une zone intermédiaire entre les houilles de bas rang et les

lignites, et où se rencontre également l'échantillon subbitumineux.

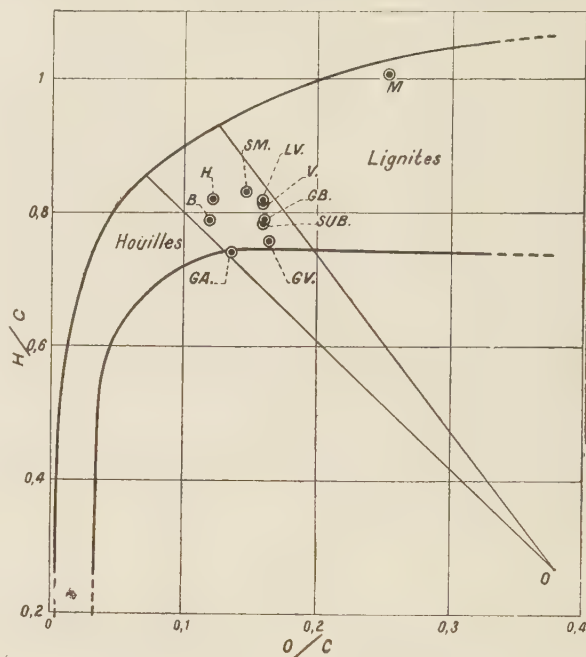


FIG. 2. — Courbe d'incarbonisation

B : Bugnéville; G.B. : Gemmellaincourt supérieur; G.A. : Gemmellaincourt profond; G.V. : Grange du Vaux; H : la Houve; L.V. : La Vacheresse; M : Montgivroux; S.M. : Saint-Menge Sub. : subbitumineux; V. : Vescagne.

#### IV. Discussion

A. Cette homogénéité et ce caractère transitoire sont confirmés par l'examen des diverses caractéristiques déterminées.

Les teneurs en humidité sont voisines les unes des autres, toutefois on remarque que l'échantillon de Gemmellaincourt B, prélevé en surface et plus oxydé, semble être le plus avide d'eau. Les valeurs ainsi obtenues sont à la limite de celles qui sont mentionnées pour les lignites (15 %-45 %), plus faibles que celle du subbitumineux.

Les pouvoirs calorifiques se groupent autour de 7700 cal/g légèrement plus faibles pour Gemmellaincourt B; les valeurs mentionnées pour les houilles s'étendent de 7600 à 8800 cal/g et pour les lignites de 6000 à 7400 cal/g.

On différencie les lignites des houilles par la présence d'acides humiques, or les teneurs que nous avons déterminées dans les charbons du Keuper sont toutes de l'ordre de 1 %, ce qui confirme leur similitude et leur caractère transitoire.

Avec le réactif sulfo-nitrique de Donath, par agitation pendant 10 minutes à 35°, nous avons obtenu une réaction modérée, alors que les lignites réagissent violemment et les houilles pratiquement pas.

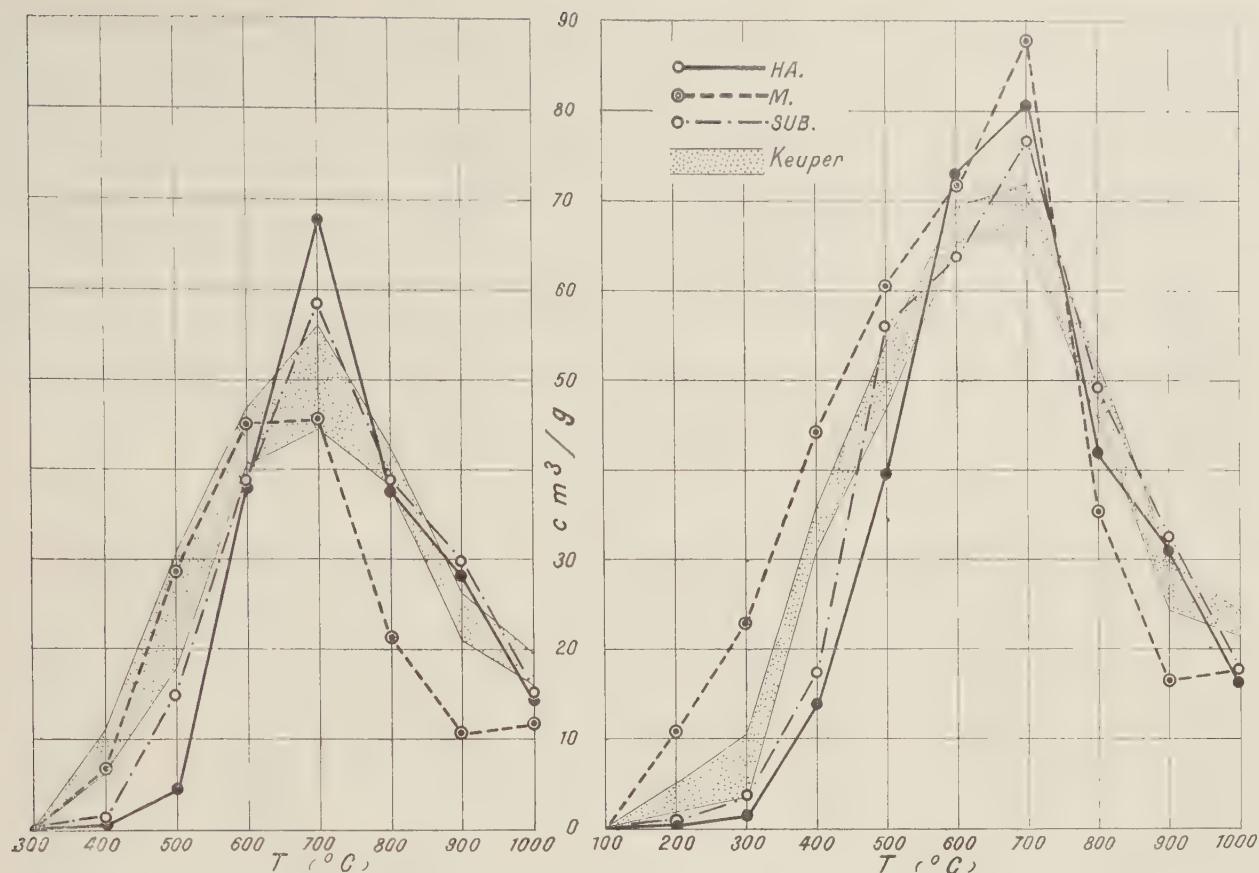


FIG. 3. — Résultats d'essais de pyrogénéation des charbons du Keuper

A gauche : hydrogène; A droite : ensemble des gaz

H.A. : La Houve A; M. : Montgivroux; Sub. : subbitumineux

Les eaux de condensation obtenues dans la pyrogénéation de Lebeau ont ici un pH voisin de la neutralité, pour un lignite elles sont acides, et pour une houille basiques. Durant l'essai les différents échantillons des charbons du Keuper se comportent de façon semblable (tableaux IX et X). Pour plus de clarté, le volume gazeux total recueilli à chaque température pour divers échantillons a été représenté à droite sur la figure 3, tandis que le graphique de gauche concerne le dégagement de l'hydrogène. Les courbes ainsi obtenues sont très voisines les unes des autres et de celle du charbon subbitumineux; elles se situent entre les différents exemples cités par LEBEAU comme caractéristiques d'un lignite et d'une houille. Le maximum du dégagement de l'ensemble des gaz a lieu vers 600-700°; celui de l'hydrogène à 700°, celui de l'oxyde de carbone vers 600-700°, du méthane à 500°, sauf pour l'échantillon Gemmelaincourt B. Le gaz carbonique se dégage principalement vers 400-500°, alors que pour les houilles le maximum se situe vers 500-600° et pour les lignites à 300-400°. Le dégagement gazeux est déjà abondant (plus de 20 cm³/g) à 400°, pour un lignite

ce seuil est à 300° et pour une houille à 500°. Le volume total des gaz recueillis varie peu : entre 317 et 345 cm³/g, il est du même ordre que celui de l'échantillon subbitumineux. L'étude simultanée des trois derniers échantillons nous a permis d'encadrer les charbons du Keuper par le lignite de Montgivroux et le flambant sec de la Houve, et de les rapprocher du subbitumineux.

B. A certains égards ces combustibles pourraient être considérés comme des houilles de bas rang qui auraient subi un début d'oxydation.

En effet, si la composition élémentaire est assez voisine de celle du subbitumineux étudié ou d'une houille sèche à longue flamme, l'indice des matières volatiles, au lieu d'être de l'ordre de 35 % à 40 % est notablement plus faible, 25 %, valeur correspondant aux matières volatiles d'une houille grasse cokéifiable. Or, au cours des divers essais, nous n'avons jamais observé la moindre trace d'agglomération avec les charbons du Keuper. On sait, PURDON (63) et GEORGIADIS (45) entre autres le mentionnent, que par oxydation, non seulement les

houilles perdent leur pouvoir agglutinant, mais encore que leur indice de matières volatiles est susceptible de diminuer notablement.

Cette hypothèse peut être envisagée du fait que les gisements sont toujours à une faible profondeur, une dizaine de mètres, en filons peu épais (30 à 70 cm), généralement encaissés dans des grès. L'oxydation pourrait d'ailleurs avoir lieu à un moment quelconque, soit au cours des âges, soit au cours de l'extraction et ceci à la faveur d'une forte teneur en pyrites. La présence de sulfates serait ainsi justifiée. D'autres faits viennent également étayer cette hypothèse.

Si la composition centésimale des gaz de pyrogénéation,  $H_2$  (61 à 67 %),  $CH_4$  (5,4 à 12,5 %),  $CO$  (14,6

à 21,5 %),  $CO_2$  (3,2 à 8,9 %), semble intermédiaire entre celle obtenue avec des houilles,  $H_2$  (59,5 à 72 %),  $CH_4$  (17,5 à 20 %),  $CO$  (5 à 14 %),  $CO_2$  (0,7 à 4 %) et avec des lignites,  $H_2$  (44 à 55 %),  $CH_4$  (3 à 16 %),  $CO$  (16 à 23 %),  $CO_2$  (5 à 21 %), il n'en est pas moins remarquable que les teneurs en hydrogène se situent nettement parmi les valeurs indiquées pour les houilles, tandis que les taux du méthane et des gaz oxygénés correspondent à ceux d'un lignite. Divers essais nous ont montré que, tout au moins avec des charbons peu évolués et au début, l'oxydation ne modifie pas sensiblement la teneur en hydrogène des gaz recueillis pendant la pyrogénéation, mais qu'elle s'effectue essentiellement aux dépens du méthane.

TABLEAU IX

| ÉCHANTILLON           | GAZ                     | 200° | 300°  | 400°  | 500°  | 600°  | 700° | 800°  | 900° | 1000° | TOTAL  | %     |
|-----------------------|-------------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|--------|-------|
| Saint-Menge.....      | Total.....              | 2,0  | 5,2   | 33,5  | 90,5  | 74,9  | 69,3 | 51,5  | 24,5 | 22,0  | 373,4  | —     |
|                       | $H_2$ .....             | —    | —     | 6,3   | 20,8  | 42,0  | 44,5 | 40,5  | 21   | 19,7  | 194,8  | 61,2  |
|                       | $CH_4$ .....            | —    | 0,5   | 10,8  | 11,2  | 4,65  | 3,25 | 2,15  | 0,5  | —     | 33,05  | 10,35 |
|                       | $CO$ .....              | 0,4  | 0,93  | 6,5   | 8,5   | 20,2  | 19,7 | 7,4   | 2,7  | 2,2   | 68,53  | 21,5  |
|                       | $CO_2$ .....            | 1,5  | 2,83  | 3,3   | 6,8   | 1     | —    | —     | —    | —     | 15,43  | 4,85  |
|                       | $SH_2$ .....            | 0,1  | 0,75  | 2,6   | 4,2   | 6,7   | 2,1  | —     | —    | —     | 54,25  | —     |
|                       | Total sans $SH_2$ ..... | 1,9  | 4,45  | 30,9  | 48,5  | 68,2  | 67,2 | 51,5  | 24,5 | 22,0  | 319,15 | —     |
| Gemmelaincourt A..... | Total.....              | 2,25 | 4,2   | 37,4  | 60,9  | 73,6  | 71,5 | 46,5  | 25,8 | 22,4  | 344,55 | —     |
|                       | $H_2$ .....             | —    | —     | 7,8   | 17,25 | 43,5  | 54,6 | 40,6  | 23,2 | 18,1  | 205,5  | 64,6  |
|                       | $CH_4$ .....            | —    | 0,2   | 9,8   | 17,9  | 7,4   | 3,4  | 0,9   | —    | —     | 39,6   | 12,5  |
|                       | $CO$ .....              | 0,5  | 0,57  | 4,7   | 6,7   | 11,5  | 10,8 | 4,85  | 2,6  | 4,2   | 46,35  | 14,6  |
|                       | $CO_2$ .....            | 1,45 | 2,3   | 3,3   | 4,6   | —     | —    | —     | —    | —     | 11,65  | 3,65  |
|                       | $SH_2$ .....            | 0,25 | 0,8   | 5,15  | 13,9  | 5,6   | 1,7  | —     | —    | —     | 27,4   | —     |
|                       | Total sans $SH_2$ ..... | 2,0  | 3,4   | 32,25 | 47,0  | 68,0  | 69,8 | 46,5  | 25,8 | 22,4  | 317,15 | —     |
| Gemmelaincourt B..... | Total.....              | 4,8  | 10,85 | 38,2  | 55,5  | 70,1  | 68,2 | 49    | 30,1 | 23,8  | 350,55 | —     |
|                       | $H_2$ .....             | —    | —     | 7,8   | 30,5  | 44    | 53   | 41,15 | 26,3 | 17,6  | 220,55 | 64,6  |
|                       | $CH_4$ .....            | —    | 0,5   | 3,5   | 3,6   | 6,9   | 3,1  | 0,9   | —    | —     | 18,5   | 5,35  |
|                       | $CO$ .....              | 0,35 | 0,85  | 9,3   | 9,35  | 15,25 | 11,0 | 6,25  | 3,4  | 5,8   | 61,55  | 17,8  |
|                       | $CO_2$ .....            | 4,15 | 9,25  | 10,15 | 6,25  | 0,9   | —    | —     | —    | —     | 30,70  | 8,9   |
|                       | $SH_2$ .....            | 0,2  | 0,2   | 2,4   | 2,25  | 0,4   | —    | —     | —    | —     | 5,45   | —     |
|                       | Total sans $SH_2$ ..... | 4,6  | 11,65 | 35,8  | 53,25 | 69,7  | 68,2 | 49,0  | 30,1 | 23,8  | 345,1  | —     |
| Bugnéville.....       | Total.....              | 2,35 | 4,55  | 33,4  | 49,8  | 68,2  | 71,2 | 52,1  | 28,9 | 21,7  | 332,2  | —     |
|                       | $H_2$ .....             | —    | —     | 7,3   | 25,9  | 40,5  | 52,5 | 41,8  | 22,7 | 15,9  | 206,6  | 63,6  |
|                       | $CH_4$ .....            | —    | —     | 7,95  | 9,15  | 6,3   | 5,2  | 1,4   | —    | —     | 30,0   | 9,25  |
|                       | $CO$ .....              | 0,25 | 0,53  | 5,5   | 9,9   | 11,75 | 13,1 | 8,8   | 6,0  | 5,8   | 61,65  | 19,0  |
|                       | $CO_2$ .....            | 1,85 | 3,35  | 3,5   | 1,15  | 0,6   | —    | —     | —    | —     | 10,45  | 3,2   |
|                       | $SH_2$ .....            | 0,2  | 0,25  | 1,0   | 3,2   | 3,8   | —    | —     | —    | —     | 7,45   | —     |
|                       | Total sans $SH_2$ ..... | 2,15 | 4,3   | 32,4  | 46,6  | 65,4  | 71,2 | 52,1  | 28,8 | 21,7  | 324,75 | —     |
| La Vacheresse.....    | Total.....              | 2,65 | 6,75  | 36,4  | 56    | 68,5  | 65,4 | 50,6  | 24,8 | 22,9  | 334,0  | —     |
|                       | $H_2$ .....             | —    | —     | 10,9  | 25    | 46,9  | 50,6 | 42,7  | 21,1 | 17,3  | 214,5  | 67,0  |
|                       | $CH_4$ .....            | —    | 0,37  | 10    | 9,4   | 6,4   | 2,65 | 1,08  | —    | —     | 29,9   | 9,9   |
|                       | $CO$ .....              | 0,4  | 0,98  | 5     | 9,1   | 11,15 | 10,6 | 6,0   | 3,6  | 5,2   | 52,03  | 16,4  |
|                       | $CO_2$ .....            | 1,15 | 2,33  | 2,4   | 4,2   | 2,7   | —    | —     | —    | —     | 12,78  | 4,0   |
|                       | $SH_2$ .....            | 0,98 | 2,9   | 3,1   | 7,1   | 1,35  | —    | —     | —    | —     | 15,45  | —     |
|                       | Total sans $SH_2$ ..... | 1,77 | 3,85  | 33,3  | 48,2  | 67,15 | 65,4 | 50,6  | 24,8 | 22,9  | 318,55 | —     |

TABLEAU IX (Suite)

| ÉCHANTILLON            | GAZ                              | 200°  | 300° | 400°  | 500°  | 600°  | 700°  | 800° | 900°  | 1000° | TOTAL  | %     |
|------------------------|----------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|--------|-------|
| La Grange-du-Vaux..... | Total.....                       | 4,65  | 8,75 | 36    | 59,8  | 68,85 | 71,8  | 45,5 | 26,1  | 21,8  | 343,25 | —     |
|                        | H <sub>2</sub> .....             | —     | —    | 7,9   | 26,1  | 44,3  | 54,0  | 38,4 | 23,4  | 16,7  | 210,8  | 63,2  |
|                        | CH <sub>4</sub> .....            | —     | 0,4  | 5,1   | 9,4   | 4,8   | 3,4   | 1,32 | —     | —     | 24,42  | 7,3   |
|                        | CO.....                          | 0,29  | 0,75 | 6,8   | 14,15 | 13,15 | 12,95 | 5,2  | 2,55  | 5     | 62,84  | 18,65 |
|                        | CO <sub>2</sub> .....            | 3,60  | 6,1  | 5,15  | 2,4   | —     | —     | —    | —     | —     | 17,25  | 5,2   |
|                        | SH <sub>2</sub> .....            | 0,65  | 0,96 | 1,85  | 5,7   | 1,29  | —     | —    | —     | —     | 10,45  | —     |
|                        | Total sans SH <sub>2</sub> ..... | 4,0   | 7,75 | 34,11 | 54,1  | 67,55 | 71,8  | 45,5 | 26,1  | 21,8  | 332,8  | —     |
| Subbitumineux.....     | Total.....                       | 1,0   | 3,75 | 18,2  | 56,5  | 64    | 76,7  | 49   | 32,6  | 17,5  | 319,25 | —     |
|                        | H <sub>2</sub> .....             | —     | —    | 0,93  | 14,8  | 38,5  | 58,5  | 38,3 | 29,6  | 15    | 195,63 | 61,8  |
|                        | CH <sub>4</sub> .....            | —     | 0,05 | 2,4   | 18    | 7,7   | 1,6   | 0,9  | —     | —     | 30,65  | 9,7   |
|                        | CO.....                          | —     | 0,45 | 4,05  | 11,7  | 13,5  | 16,2  | 9,1  | 1,3   | 2,4   | 58,7   | 18,5  |
|                        | CO <sub>2</sub> .....            | 0,90  | 3,0  | 9,8   | 11,3  | 4,3   | —     | —    | —     | —     | 29,3   | 9,2   |
|                        | SH <sub>2</sub> .....            | 0,06  | 0,2  | 0,8   | 0,4   | 0,25  | —     | —    | —     | —     | 1,70   | —     |
|                        | Total sans SH <sub>2</sub> ..... | 0,95  | 3,55 | 17,4  | 56,1  | 63,75 | 76,7  | 49   | 32,6  | 17,5  | 317,55 | —     |
| La Houve.....          | Total.....                       | 0,73  | 1,70 | 14,35 | 40,2  | 73,0  | 80,6  | 41,9 | 31,0  | 16,3  | 298,6  | —     |
|                        | H <sub>2</sub> .....             | —     | —    | 0,56  | 4,5   | 38,4  | 67,6  | 37,6 | 28,1  | 14,45 | 191,21 | 64,2  |
|                        | CH <sub>4</sub> .....            | —     | —    | 4,22  | 19,95 | 18,3  | 3,5   | 0,70 | —     | —     | 46,67  | 15,7  |
|                        | CO.....                          | —     | 0,28 | 2,67  | 4,90  | 11,0  | 8,7   | 3,23 | 2,25  | 1,73  | 34,76  | 11,6  |
|                        | CO <sub>2</sub> .....            | 0,5   | 1,2  | 3,22  | 3,27  | 2,10  | 1,17  | —    | —     | —     | 11,76  | 3,9   |
|                        | SH <sub>2</sub> .....            | 0,1   | 0,1  | 0,4   | 0,7   | —     | —     | —    | —     | —     | 1,3    | —     |
|                        | Total sans SH <sub>2</sub> ..... | 0,63  | 1,60 | 13,95 | 39,5  | 73,0  | 80,6  | 41,9 | 31,0  | 16,3  | 297,3  | —     |
| Montgivroux.....       | Total.....                       | 12,1  | 30,7 | 53    | 64,6  | 74,3  | 87,6  | 35,4 | 16,4  | 17,7  | 391,8  | —     |
|                        | H <sub>2</sub> .....             | —     | —    | 6,85  | 28,6  | 45    | 45,5  | 21,3 | 10,6  | 11,6  | 162,45 | 44,3  |
|                        | CH <sub>4</sub> .....            | —     | 0,6  | 5,7   | 4     | 2,6   | 0,96  | 0,35 | 0,2   | 0,1   | 15,41  | 4,2   |
|                        | CO.....                          | 1,17  | 5,25 | 12,55 | 14,65 | 24,2  | 38,8  | 14,2 | 5,1   | 6,05  | 119,7  | 32,6  |
|                        | CO <sub>2</sub> .....            | 9,65  | 16,3 | 14,85 | 10,8  | —     | —     | —    | —     | —     | 41,6   | 11,3  |
|                        | SH <sub>2</sub> .....            | 1,17  | 8    | 8,85  | 4     | 2,6   | —     | —    | —     | —     | 24,62  | —     |
|                        | Total sans SH <sub>2</sub> ..... | 11,93 | 22,7 | 44,15 | 60,6  | 71,7  | 87,6  | 35,4 | 16,4  | 17,7  | 367,2  | —     |
| Vescagne.....          | Total.....                       | 2,3   | 7,2  | 37,3  | 61    | 68,8  | 72    | 48,0 | 29,35 | 24,3  | 350,25 | —     |
|                        | H <sub>2</sub> .....             | —     | —    | 7,45  | 25    | 44,2  | 56    | 39,5 | 25,4  | 20,2  | 217,75 | 66,3  |
|                        | CH <sub>4</sub> .....            | —     | 0,56 | 8,5   | 9,2   | 4,0   | 3,75  | 1,8  | 0,85  | —     | 26,66  | 8,1   |
|                        | CO.....                          | —     | 0,70 | 5,45  | 9,4   | 12,8  | 11,8  | 6,2  | 3,5   | 4,1   | 53,95  | 18,0  |
|                        | CO <sub>2</sub> .....            | 1,45  | 4,15 | 4,45  | 4,2   | 2,3   | —     | —    | —     | —     | 16,55  | 5,0   |
|                        | SH <sub>2</sub> .....            | 0,5   | 1,55 | 6,1   | 12,1  | 2,3   | —     | —    | —     | —     | 22,55  | —     |
|                        | Total sans SH <sub>2</sub> ..... | 1,8   | 5,65 | 31,2  | 48,9  | 66,5  | 72,0  | 48,0 | 29,35 | 24,3  | 327,7  | —     |

TABLEAU X  
Pyrogénations

| ÉCHANTILLONS           | S. M. | G. A. | G. B. | B.   | L. V. | G. V. | V.   | SUB. | H.   | M.   |
|------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| Volume total.....      | 319   | 317   | 345   | 325  | 319   | 333   | 328  | 317  | 297  | 367  |
| Hydrogène.....%        | 61,2  | 64,6  | 64,6  | 63,6 | 67,0  | 63,2  | 66,3 | 61,8 | 64,2 | 44,3 |
| Méthane.....%          | 10,35 | 12,5  | 6,35  | 9,25 | 9,90  | 7,3   | 8,1  | 9,7  | 15,7 | 4,2  |
| CO.....%               | 21,5  | 14,6  | 17,8  | 19,0 | 16,94 | 18,65 | 18,0 | 18,5 | 11,6 | 32,6 |
| CO <sub>2</sub> .....% | 4,85  | 3,65  | 8,9   | 3,2  | 4,0   | 5,2   | 5,0  | 9,2  | 3,9  | 11,3 |

D'après Van KREVELEN, par oxydation, les points correspondant aux divers combustibles se déplaceraient sur son graphique de façon à tendre vers un centre unique O. Compte tenu de ces faits, on voit que la position des charbons étudiés sur le schéma ne s'oppose nullement à ce qu'on les considère comme des houilles de bas rang qui ont subi un début d'oxydation.

D'autre part, l'examen des échantillons de Gemmelaincourt A et B, prélevés respectivement en profondeur et en surface, montre nettement que le second est plus oxydé. Outre les différences déjà soulignées, la teneur en soufre est plus faible; les pyrites ont été oxydées en sulfate ferreux que l'eau de ruissellement hydrolyse, l'acide sulfurique est entraîné, tandis que l'oxyde ferrique se dépose. On peut voir d'ailleurs dans l'exploitation, par endroit, des traînées rougeâtres. Le taux de l'anhydride carbonique dans les gaz de pyrogénéation est plus du double (8,9 % au lieu de 3,65 %), celui de l'oxyde de carbone est également plus élevé (17,8 % au lieu de 14,6 %), par contre celui du méthane est notablement inférieur (5,35 % au lieu de 12,5 %), tandis que celui de l'hydrogène est identique. Ce dernier gaz est même recueilli en plus grande quantité lors de la pyrogénéation de l'échantillon le plus oxydé. Ce fait serait facile à expliquer; le soufre qui se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré entraîne de l'hydrogène du combustible. Plusieurs des constatations que nous avons faites, lors de l'étude des modifications entraînées sur la pyrogénéation d'un charbon par l'oxydation, peuvent être mises en évidence ici, telles que l'augmentation du volume global recueilli et un déplacement de la courbe vers les basses températures. On

peut ainsi penser que l'échantillon le plus oxydé après Gemmelaincourt B est la Grange-du-Vaux puis Vesagne.

## V. Conclusion

De l'étude simultanée de plusieurs charbons du Keuper, d'un lignite, d'un flambant sec et d'un subbitumineux, ces trois derniers combustibles servant de termes de comparaison, il résulte que :

1° Les différents échantillons étudiés, qui ont une origine géologique semblable, voient cette analogie se prolonger sur le plan chimique. Leurs caractéristiques sont remarquablement voisines.

2° Ils présentent des propriétés intermédiaires entre celles des lignites et des houilles se rapprochant du subbitumineux.

3° Les deux échantillons prélevés à Gemmelaincourt, l'un en profondeur, l'autre en surface, présentent des différences qui pourraient s'expliquer par une oxydation partielle du second.

4° Ce fait joint à certaines particularités nous a fait émettre l'hypothèse selon laquelle ces combustibles seraient des houilles peu évoluées ayant subi une légère oxydation. Ainsi, avons-nous été amenés à nous préoccuper des modifications que subissent les charbons par oxydation et, pour entreprendre cette étude, il nous a paru indispensable de disposer d'un mode de dosage direct de l'oxygène précis et rapide.

## DEUXIÈME PARTIE

### DÉTERMINATION DIRECTE DE L'OXYGÈNE DANS LES COMBUSTIBLES SOLIDES

#### CHAPITRE PREMIER. — MÉTHODE PAR RÉDUCTION SUR LE CARBONE

##### *I. Importance de la teneur en oxygène d'un combustible. — Nécessité d'un dosage direct de l'oxygène dans les charbons.*

La diversité des combustibles solides et les multiples usages auxquels ils sont destinés rendent indispensable une classification, qui permette d'attribuer, à un charbon donné, une utilisation rationnelle et réciproquement. De nombreuses classifications basées sur leurs diverses caractéristiques ont été proposées, mais souvent celles-ci n'ont de valeur que pour une technique déterminée. Les plus répandues et les plus rationnelles sont celles qui tiennent compte de la constitution élé-

mentaire des charbons. Certains auteurs, SEYLER (64), BODE (65), utilisent ainsi le rapport C/H des teneurs en carbone et en hydrogène, comme terme de comparaison. Il est alors inutile de rapporter les déterminations au charbon pur, ce qui est un réel avantage, si l'on tient compte des difficultés rencontrées pour évaluer les matières minérales. Il convient cependant de noter que si la teneur en hydrogène reste généralement voisine de 5 %, tandis que le carbone représente de 65 % à 95 % du charbon, par contre le troisième constituant, l'oxygène, peut varier de 3 à 25 %.

On conçoit donc tout l'intérêt d'une classification des charbons basée sur leur teneur en oxygène. C'est ce

qu'ont préconisé des auteurs tels que WHITE (66), qui considère le rapport O/C des teneurs en oxygène et en carbone comme caractéristique du degré d'incarbonisation d'un combustible. Une telle classification s'est jusqu'à présent heurtée à la difficulté de déterminer, de façon précise, la teneur en oxygène d'un charbon donné.

D'autre part, il existe une relation étroite entre la teneur en oxygène d'une houille et ses propriétés cokéfiantes. Enfin l'oxydation lente des charbons à basse température est un fait très important, non seulement pour l'industrie (inflammation spontanée, modifications de propriétés...), mais aussi pour les recherches; certains auteurs supposent notamment que l'étude des liaisons carbone-oxygène permettra de réaliser quelques progrès sur la connaissance de la structure chimique des combustibles.

On voit donc tout l'intérêt d'un dosage précis de l'oxygène dans les charbons. En effet, généralement, cet élément n'est déterminé dans les composés organiques que par différence et sur cette valeur s'accumulent toutes les erreurs commises dans les autres déterminations. Cette façon de procéder, déjà critiquable pour des produits purs, conduit à des résultats très douteux avec les charbons qui sont toujours accompagnés de matières minérales dont il est très difficile de connaître la nature exacte. Même dans les cas les plus favorables, avec des charbons peu cendreaux, on ne peut affirmer si la teneur en oxygène d'un combustible est, par exemple, 2 ou 4 %. Quand le taux des matières minérales est plus élevé, il faut procéder à une reconstitution longue, pénible et toujours incertaine (1<sup>re</sup> partie, chap. III).

Ces diverses raisons expliquent pourquoi on essaye de procéder au dosage direct de l'oxygène dans les charbons, lequel ne constitue d'ailleurs qu'un cas particulier de la détermination de cet élément dans les corps organiques.

## II. Diverses méthodes proposées pour le dosage de l'oxygène dans les corps organiques

De nombreuses méthodes ont été proposées. Une revue critique très intéressante a été faite par ELVING et LIGETT (67). On peut distinguer les méthodes par oxydation et celles par réduction.

**A. Méthodes par oxydation.** — Ce sont les premiers dosages proposés, sans doute à cause des difficultés matérielles que l'on rencontre dans les méthodes plus modernes. L'échantillon à analyser est oxydé totalement à l'aide d'une quantité d'oxygène rigoureusement contrôlée. On dose le gaz carbonique et l'eau, produits essentiels de cette « combustion ». L'oxygène correspondant à ces deux produits est la somme de celui qui

a servi de comburant et de celui qui était initialement contenu dans la substance. Le comburant peut être fourni, soit à l'état élémentaire (68-73), soit par un agent oxydant essentiellement variable selon les auteurs; chlorate de potassium (74), sulfate mercurique (75), oxyde de cuivre (76), oxyde mercurique, litharge, acide sulfurique, iodate d'argent et de potassium...

Tous ces dosages sont très critiquables. D'une part, on admet que les seuls produits oxygénés formés au cours de la combustion sont le gaz carbonique et l'eau, à l'exclusion de corps comme l'oxyde de carbone et les oxydes d'azote; cette hypothèse a été mise en doute, notamment, par KIRNER (73); d'autre part, même si elle était exacte, la valeur cherchée est déduite de la différence entre deux grandeurs généralement voisines (oxygène du gaz carbonique et de l'eau, oxygène consommé dans la combustion) qui nécessitent en réalité trois déterminations. Aussi ces méthodes sont-elles abandonnées à l'heure actuelle.

**B. Méthodes par réduction.** — Il semble plus rationnel de déterminer l'oxygène d'une substance par réduction de celle-ci. Mis à part le magnésium que CRETIER (77) proposa en 1875, les agents réducteurs utilisés sont l'hydrogène et le carbone.

La réduction par l'hydrogène, dont l'idée serait due à WANKLYN et FRANK en 1863 (78) fut expérimentée et mise au point par TER-MEULEN en 1922. La substance à analyser est pyrogénée à 1000° dans un courant d'hydrogène rigoureusement pur et sec. Après craquage sur de l'amiant, les gaz sont hydrogénés sur du nickel réduit. Ainsi tout l'oxygène est transformé en eau que l'on pèse. Cette méthode a donné lieu à de nombreux travaux (68, 69, 73, 80 à 84). Elle est peut-être encore la plus utilisée: GEORGIADIS (45) en a fait une mise au point minutieuse dans sa thèse. Elle a cependant été sévèrement critiquée. Il semble que dans les conditions opératoires réalisées par cet auteur, la réaction:  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{OH}_2$  ne soit pas toujours totale. En outre, le taux de transformation de l'oxygène en eau, 1,125, n'est pas très avantageux. La présence d'azote, d'halogènes, et surtout de soufre, est très nuisible pour le catalyseur. Comme nous étudions des charbons dont la teneur en soufre est particulièrement élevée (jusqu'à 13 %), nous n'avons donc pas envisagé l'utilisation de cette méthode qui a été étudiée par ailleurs au laboratoire et a déjà donné lieu à une publication (85).

Un autre agent réducteur classique est le carbone. BOSWELL, en 1913 (76), l'associe à l'hydrogène. Mais ce n'est qu'en 1939 que SCHÜTZE (86) l'utilise pour un semi-microdosage de l'oxygène dans des composés organiques. ZIMMERMANN (87), UNTERZAUCHER (88) mettent au point un microdosage analogue toujours utilisé pour l'analyse organique. En 1947, SPOONER (89) l'applique pour la première fois à l'étude des

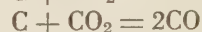
charbons; toutefois, l'emploi de la méthode qu'il décrit présente certaines difficultés que divers travaux ont soulignées depuis. Ceux-ci concernent d'ailleurs généralement des microdosages organiques. Si bien que LÉVY (90) renonce au dosage direct malgré ses avantages, et que WILDENSTEIN (91) procède à une pyrolyse dans un courant d'hydrogène, comme dans la méthode de TER-MEULEN, et dose simultanément l'eau formée, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique. Étant donné les avantages réels offerts par l'utilisation du carbone comme agent réducteur, avantages sur lesquels nous reviendrons plus loin, nous nous sommes attachés à réduire les difficultés que présentait l'application de ce dosage, et nous avons mis au point un procédé à la fois précis, rapide et fidèle.

### III. Principe de la méthode utilisée

L'échantillon à analyser est pyrogéné dans un courant d'azote pur et sec à une température telle que tout l'oxygène du charbon soit transformé en corps simples : oxyde de carbone, gaz carbonique et eau. Ces gaz passent alors sur une colonne de charbon actif chauffé entre 1100° et 1200° où tout leur oxygène est intégralement réduit en oxyde de carbone. Cette méthode présente de gros avantages; son principe est simple et elle ne nécessite pas l'emploi d'un catalyseur sensible au soufre; aussi peut-elle être appliquée, sans inconvénient, à des combustibles ayant des teneurs élevées en cet élément. On dose le plus souvent l'oxyde

de carbone par pesée, après transformation en gaz carbonique, ce qui introduit un coefficient très avantageux.

La base du dosage est la transformation de tout l'oxygène en oxyde de carbone par passage sur du charbon, suivant les réactions :



Ces équilibres ont donné lieu à de nombreux travaux dont une étude critique a été faite par H. GUÉRIN (92). Il en ressort que la vitesse de transformation est essentiellement fonction de la nature du charbon utilisé. C'est là même la définition de la réactivité d'un charbon. Mais on peut affirmer que les réactions sont totales dans le sens désiré dans un temps relativement court lorsqu'on opère au voisinage de 1200°.

Il semble que la température de 1000°, d'abord préconisée, soit nettement insuffisante. Nous avons utilisé du charbon actif de granulation (37-38) AFNOR, chauffé entre 1180° et 1200°. Dans ces conditions les gaz sortant du tube à réaction ne contiennent ni eau, ni gaz carbonique; ce qui n'est plus vérifié au-dessous de 1120°.

En admettant que, pendant la pyrogénéation, l'oxygène organique du charbon n'entre pas dans la composition de corps plus complexes que l'eau et le gaz carbonique, ce qui est fort probable, étant donné la température élevée à laquelle on opère : 1200°, le fait précédent prouve que tout l'oxygène libéré de l'échantillon à analyser est transformé en oxyde de carbone.

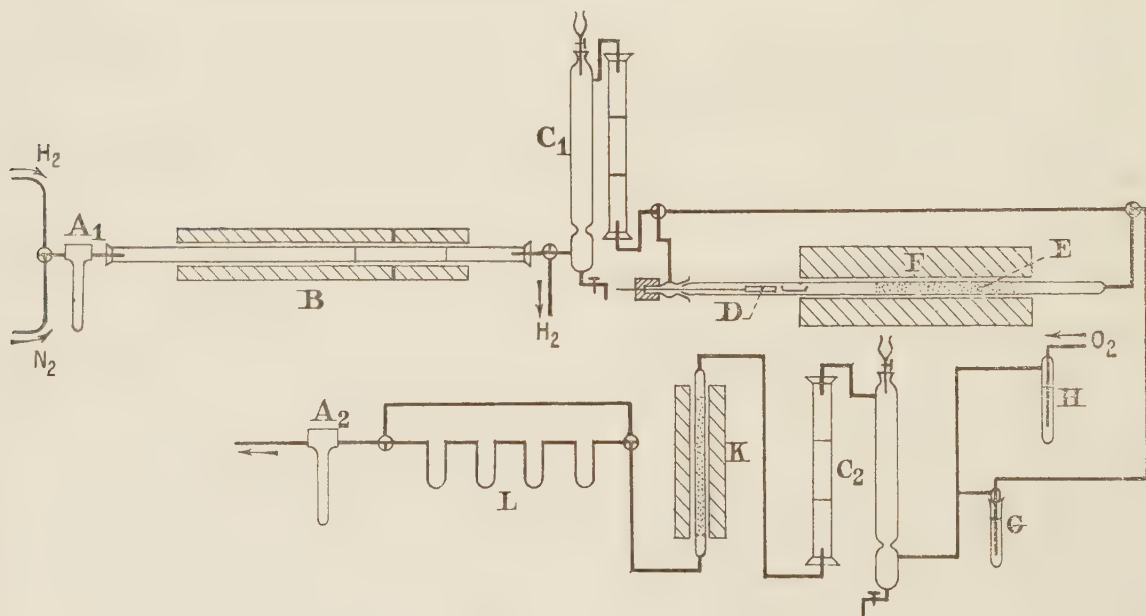


FIG. 4. — Appareil de dosage de l'oxygène par réduction sur le carbone

A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> : débitmètres; B : four à cuivre; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> : colonnes absorbantes; D : poussoir; E : charbon actif; F : four à réduction (1200°); G : laveur à acétate de zinc; H : soupape; K : four à catalyse; L : tubes absorbants.

#### IV. Partie expérimentale

L'appareil que nous avons utilisé est représenté sur la figure 4. Il comprend : le système de purification de l'azote, le tube à réaction, le dispositif de dosage de l'oxyde de carbone. Entre les deux dernières parties, un laveur à acétate de zinc G permet d'éliminer l'hydrogène sulfuré avant le dosage de l'oxyde de carbone.

A. La purification de l'azote est faite sur du cuivre réduit, maintenu entre 600° et 650°, dans un tube en silice translucide B de 25 mm de diamètre et 110 cm de long, chauffé par deux fours électriques de 20 cm et 60 cm montés sur glissières, de façon à pouvoir vérifier, par une fenêtre transparente, l'état d'oxydation du cuivre avant la fin de la zone chauffée. L'oxyde en fil, soigneusement tassé, est réduit sur place entre 350° et 400° par un courant d'hydrogène. L'eau et le gaz carbonique sont fixés sur des colonnes C<sub>1</sub>. La première est remplie de ponce sur laquelle, avant chaque essai, l'on fait couler quelques cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. Ce système protège très efficacement la seconde colonne d'un excès d'humidité qui la rendrait rapidement inutilisable. Dans cette dernière les gaz traversent successivement de la potasse solide, de l'ascarite et de l'anhydride phosphorique mélangé à de la ponce.

Pour rendre cette purification plus efficace, on a cherché à diminuer le débit du courant d'azote contrôlé par le débitmètre A<sub>1</sub> et que SPOONER préconise de maintenir au voisinage de 400 cm<sup>3</sup>/mn. Cependant, malgré les précautions prises pour éviter les retours des gaz, lors de la pyrogénéation de l'échantillon, le débit a dû être maintenu à environ 100 cm<sup>3</sup>/mn. Dans ces conditions, pendant les essais à blanc, on pèse moins de 0,5 mg de gaz carbonique par demi-heure.

B. Le tube à réaction est chauffé par un four à résistance de Kanthal (\*), long de 60 cm; qui est maintenu entre 1180° et 1200° sur 40 cm et à plus de 1000° sur 54 cm. Les premiers tubes laboratoires que nous avons utilisés étaient en silice, mais celle-ci est rapidement attaquée à 1200° au contact du charbon actif.

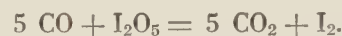
Des essais à blanc conduits dans ces conditions ont fourni des valeurs qui sont loin d'être négligeables ou constantes; on pèse de 5 à 20 mg de gaz carbonique en dix minutes. Ce fait a déjà été souligné par divers auteurs : SCHÜTZE (86), ZIMMERMANN (87), LÉVY (90). Pour OTTING (93) l'attaque est favorisée par les impuretés minérales du charbon, dans lequel KIRSTEN (94) décèle du carborundum. Au lieu de silice, BLANZAT et BARBE (95) emploient l'alumine frittée, tandis que DEINUM et SCHOUTEN (96) essaient la masse « pythagore »; mais les résultats ainsi obtenus,

surtout par ces derniers, ne sont guère encourageants.

Nous avons adopté par la suite un tube dont la zone chauffée est en triangle H (\*\*) et aux extrémités duquel sont soudés deux prolongements en pyrex. Le diamètre intérieur est de 22 mm; la zone en réfractaire a 76 cm de longueur. Entre deux tampons découpés dans du charbon de bois et distants de 30 cm, on tasse le charbon actif. A l'extrémité du tube en pyrex un bouchon de laine de verre retient les poussières de charbon. A 20 cm en avant du four un rodage permet ainsi l'introduction de la nacelle. Celle-ci est avancée, progressivement dans la zone chaude, à l'aide d'un poussoir en silice, qui coulisse dans un caoutchouc à vide graissé à la silicone et qui est élargi sur 5 à 6 cm devant la nacelle à un diamètre maximum, de façon à éviter un reflux des produits de pyrogénéation de l'échantillon. Cette précaution est rendue nécessaire par la diminution du débit d'azote. Le gaz arrive latéralement sur la partie mobile du rodage. Un « by-pass » permet d'inverser le courant pendant l'introduction de la nacelle et d'éviter les rentrées d'air.

C. Le dosage de l'oxyde de carbone est un problème délicat qui a été très étudié. Le nombre des solutions proposées indique à lui seul qu'aucune n'a vraiment donné entière satisfaction.

L'anhydride iodique a été souvent préconisé pour oxyder l'oxyde de carbone :



Certains auteurs dosent l'anhydride carbonique (ZIMMERMANN, BLANZAT), d'autres l'iode libéré (UNTERZAUCHER). Dans les deux cas le dosage est loin d'être exempt de critique; l'iode risque toujours d'être entraîné avec l'anhydride carbonique; par ailleurs, des gaz, autres que l'oxyde de carbone, résultant de la pyrogénéation tel que l'hydrogène, sont également susceptibles de libérer l'iode. Le mélange d'anhydride iodique et d'acide sulfurique supporté sur un gel de silice est délicat à préparer. Il ne s'agit pas d'un catalyseur mais bien d'un réactif dont il faut surveiller l'usure plus ou moins rapide. Cette méthode a généralement été utilisée en micro-analyse organique. Les micro-dosages n'étaient pas préconisés jusqu'à présent dans l'étude des charbons à cause de la difficulté d'obtenir des échantillons homogènes; aujourd'hui, certains chercheurs (95) utilisent la semi-micro-analyse en pulvérisant finement les prises d'essais. Il nous semble que, dans une telle opération, il y a lieu de craindre une oxydation des échantillons.

L'anhydride iodique a été parfois remplacé par de l'oxyde rouge de mercure (96), mais les inconvénients sont sensiblement les mêmes.

Nous avons préféré, comme SPOONER, utiliser l'hopca-

(\*) Kanthal : alliage de chrome, fer, aluminium, cobalt.

(\*\*) Triangle H : porcelaine alumineuse.

lite pour transformer l'oxyde de carbone en gaz carbonique; l'air nécessaire à cette réaction entre dans l'appareil par la soupape H grâce à une trompe à eau branchée en fin d'appareil. Ce dispositif présente l'avantage de maintenir le tube à réaction, où tout échange gazeux avec l'extérieur est à craindre, au voisinage de la pression atmosphérique, tandis que l'azote est en surpression pendant sa purification, ainsi on ne risque pas d'entrée d'air; et inversement l'appareil où l'on dose l'oxyde de carbone est en dépression. L'air additionné aux gaz qui sortent du tube laboratoire passe sur deux colonnes de purification C<sub>2</sub>, semblables à C<sub>1</sub>, avant d'arriver sur l'hopcalite qui est à la place du four K dans un tube en U de 1 cm de diamètre et de 15 cm de hauteur, maintenu à 95° par un bain-marie. A la suite, le système absorbeur L comprend quatre tubes en U dont le premier et le dernier sont remplis d'anhydride phosphorique, le second et le troisième d'ascarite destinée à fixer le gaz carbonique. Un « by-pass » permet de balayer aisément l'appareil. Enfin, un débitomètre A<sub>2</sub> contrôle le débit du courant gazeux qui doit rester voisin de 700 cm<sup>3</sup>/mn.

TABLEAU XI  
*Efficacité de l'hopcalite*

|                                                              | CO <sub>2</sub><br>pesé | CO <sub>2</sub><br>calculé<br>d'après<br>le CO | Précision] |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|------------|
|                                                              | mg                      | mg]                                            | %          |
| À la température ambiante .....                              | 53,5                    | 55,0                                           | — 3        |
|                                                              | 94,5                    | 98,0                                           | — 4        |
|                                                              | 165,0                   | 168,7                                          | — 2,5      |
| Au bain-marie.....                                           | 105,0                   | 105,5                                          | — 0,5      |
|                                                              | 159,5                   | 160,1                                          | — 0,45     |
|                                                              | 145,0                   | 144,7                                          | + 0,15     |
| Au bain-marie avec un mélange<br>CO-CH <sub>4</sub> 1/1..... | 156,0                   | 156,7                                          | — 0,5      |

L'emploi de l'hopcalite ayant souvent été critiqué, il nous a paru nécessaire de vérifier son efficacité. Après purification sur les colonnes C<sub>2</sub>, nous avons fait passer sur le catalyseur un volume d'oxyde de carbone rigoureusement connu, dilué dans un gros excès d'air. Le gaz carbonique ainsi formé était pesé. Les résultats consignés dans le tableau XI montrent que la réaction n'est pas totale à la température ambiante, mais qu'elle est quantitative si le catalyseur est chauffé au bain-marie. Nous avons également vérifié que la présence de méthane ne perturbe pas le dosage. Des essais furent alors entrepris sur des corps purs, mais nous nous sommes aperçus que l'efficacité de l'hopcalite décroissait rapidement. Ce fait peut être expliqué par la combustion plus ou moins partielle de l'hydrogène qui accompagne l'oxyde de carbone; l'eau formée empoisonne le cata-

lyseur. En effet, le tube absorbeur à anhydride phosphorique qui suit immédiatement l'hopcalite, devient rapidement inutilisable. Celle-ci est facilement régénérée par un chauffage de quelques heures à 200°, et il était nécessaire d'effectuer cette opération après deux ou trois dosages.

Pour éviter cette complication, nous avons pensé remplacer l'hopcalite par des billes de pyrex platinées. Cette méthode est préconisée par M. LETORT et P. CAHEN (97) qui brûlent l'oxyde de carbone dans un tube en pyrex de 2 cm de diamètre et de 13 cm de hauteur, platiné intérieurement et rempli de petites billes de pyrex de 5 mm de diamètre également platinées. Les conditions dans lesquelles opèrent ces auteurs sont très différentes des nôtres, les gaz qu'ils traitent avec ce catalyseur résultent de la combustion du carbone dans l'air; ils ne contiennent pas de produits de pyrolyse du charbon, tel que H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, la concentration en CO est constante et toujours très faible, 0,1 à 0,2 %, le débit est voisin de 5 l/h.

L'application de cette catalyse au dosage envisagé n'est possible que s'il existe une zone de température où, compte tenu des concentrations des gaz et des débits utilisables, la combustion de l'oxyde de carbone soit déjà quantitative, alors que celle du méthane ne soit pas encore décelable.

TABLEAU XII  
*Recherches des conditions d'utilisation des billes de pyrex platinées avec CH<sub>4</sub> pur, CO pur et des mélanges CO-CH<sub>4</sub>*

| Température | CO <sub>2</sub><br>pesé | CO <sub>2</sub><br>calculé<br>par<br>combustion<br>du CO | CO <sub>2</sub><br>calculé<br>par<br>combustion<br>du CH <sub>4</sub> | Observations                    |
|-------------|-------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
|             | mg                      | mg                                                       | mg                                                                    |                                 |
| 550°.....   | 4,0                     | —                                                        | 83,0                                                                  | 5 % de CH <sub>4</sub> brûlé.   |
| 500°.....   | 0,5                     | —                                                        | 97,8                                                                  | 0,5 % de CH <sub>4</sub> brûlé. |
| 450°.....   | 0,0                     | —                                                        | 86,0                                                                  | CH <sub>4</sub> ne brûle pas.   |
| 350°.....   | 127,0                   | 132,5                                                    | —                                                                     | — 4 % de CO.                    |
| 400°.....   | 83,5                    | 86,7                                                     | —                                                                     | — 3,7 % de CO.                  |
| 450°.....   | 67,0                    | 67,3                                                     | —                                                                     | — 0,5 % de CO.                  |
| 500°.....   | 55,5                    | 56,0                                                     | —                                                                     | — 1 % de CO.                    |
| 450°.....   | 84,0                    | 83,8                                                     | 48,1                                                                  | + 0,3 %.                        |
| 450°.....   | 129,0                   | 129,9                                                    | 27,6                                                                  | — 0,7 %.                        |
| 500°.....   | 130,0                   | 130,2                                                    | 45,3                                                                  | — 0,2 %.                        |

Des essais conduits avec des mélanges gazeux de composition connue ont donné les résultats consignés dans le tableau XII. On voit que la condition recherchée est remplie entre 450° et 500°. Mais lorsque nous avons substitué les billes de pyrex platinées à l'hopcalite, les résultats obtenus ont été décevants. Nous avons été amenés à penser que la surface de contact était insuffisante ainsi que la concentration de l'oxygène dans les gaz passant sur le catalyseur. Nous

avons augmenté l'une et l'autre en opérant avec un tube de 24 mm de diamètre et de 30 cm de haut et en remplaçant l'air comburant par de l'oxygène pur, introduit en H sous un débit de 500 cm<sup>3</sup>/mn.

**D. Mode opératoire.** — Lorsque les fours B, F et K ont atteint leur température de régime, soit respectivement 600°-650°, 1200° et 480°, on balaye le tube à réaction par un courant d'azote, jusqu'à ce que tout l'oxygène du charbon actif soit éliminé, c'est-à-dire jusqu'à ce que le poids de gaz carbonique, recueilli dans les tubes absorbeurs L, soit inférieur à 0,5 mg en une demi-heure. Dans une nacelle de silice, ou mieux d'alumine, on introduit une prise d'essai — qui varie entre 0,2 g et 1,2 g suivant le charbon étudié — telle que la pesée de gaz carbonique soit comprise entre 70 mg et 150 mg. L'échantillon est recouvert de poudre de carborundum qui évite le soufflage et favorise le craquage des goudrons dès leur formation. On inverse à l'aide du « by-pass », le courant d'azote dont on augmente le débit pour prévenir toute entrée d'air pendant l'introduction de la nacelle. Celle-ci est placée à l'entrée du tube à réaction où la température ne dépasse pas 40°. Le courant d'azote est alors rétabli dans le sens normal et on balaye, quelques instants, l'appareil sans faire passer les gaz dans les tubes absorbeurs. Ceci permet d'éliminer l'air qui aurait pu s'introduire dans l'appareil. Cette manœuvre exige que l'on opère sur un échantillon sec, sinon l'on risque des pertes par entraînement de vapeur d'eau. Le débit d'azote est réglé à 100 cm<sup>3</sup>/mn, celui de la trompe à 600 cm<sup>3</sup>/mn environ. Le système absorbeur est alors introduit dans le circuit des gaz. On avance la nacelle d'une quinzaine de centimètres, puis on la pousse progressivement vers la zone chaude du tube à réaction, en douze minutes environ. Un balayage d'une dizaine de minutes termine l'opération.

### V. Résultats et discussion

Les résultats des analyses effectuées sur des substances pures, consignés dans le tableau XIII, justifient l'utilisation de cette méthode qui permet d'atteindre une précision au moins égale à 1 %.

TABLEAU XIII  
Déterminations sur des corps purs

|                                                  | Amidon | Acide benzoïque | Glucose | Acide sulfosalicique |
|--------------------------------------------------|--------|-----------------|---------|----------------------|
| O <sub>2</sub> calculé .....                     | 49,30  | 26,33           | 53,30   | 44,00                |
| O <sub>2</sub> déterminé { (1) tube 13 cm + air. | 45,30  | 23,10           | —       | —                    |
| { (2) tube 13 cm + O <sub>2</sub> .              | 48,60  | 25,80           | —       | —                    |
| { (3) tube 30 cm + O <sub>2</sub> .              | 49,50  | 26,15           | 53,10   | 44,15                |
| Erreur relative sur (3) % .....                  | + 0,4  | — 0,7           | — 0,4   | + 0,3                |

Mais, pour qu'un dosage correct de l'oxygène dans les corps organiques puisse être applicable aux combustibles, il faut qu'il réponde à deux conditions supplémentaires :

A. Que tout l'oxygène organique du charbon soit dosé;

B. Que l'oxygène des matières minérales échappe au dosage, ou tout au moins que la façon dont il se comporte soit connue.

A. Pour nous assurer que tout l'oxygène organique du charbon est bien libéré de l'échantillon, dans les conditions opératoires, nous avons pensé élever la température de la pyrolyse, mais des difficultés matérielles nous ont fait renoncer à ce projet. En effet, lorsque l'on chauffe le tube à réaction au-delà de 1250°, les valeurs obtenues pendant des essais à blanc ne sont plus négligeables, soit que le triangle H manifeste une légère porosité, soit qu'il réagisse avec le charbon actif, comme le fait la silice à température plus basse. Les travaux de MOTT et WHEELER (98) indiquent qu'au dessous de 1100° tout l'oxygène est libéré des charbons en quelques heures, et SPOONER pense qu'à 1200° ce départ doit être à la fois total et rapide. D'autre part, GEORGIADIS (45), utilisant la méthode de TER-MEULEN, augmente la température de pyrogénéation de différents échantillons, sans noter de modifications. Or, les résultats de dosages conduits, simultanément par les deux méthodes, sur des échantillons peu cendreux et peu sulfurés, ne décèlent pas de différence systématique (tableau XIV). Il y a donc lieu de penser que, dans les

TABLEAU XIV  
Analyses de charbons peu cendreux

| Échantillons                                 | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | Sub.  | A    |
|----------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|------|
| Cendres. ....                                | 6,75   | 6,94   | 5,18   | 6,60   | 5,00   | 8,05   | 4,60  | 2,40 |
| O <sub>2</sub> { 1 <sup>er</sup> essai. .... | 13,90  | 10,88  | 11,92  | 9,46   | 7,15   | 3,72   | 16,45 | 2,29 |
| { 2 <sup>e</sup> essai. ....                 | 13,90  | 11,00  | 11,82  | 9,54   | 7,18   | 3,68   | 16,57 | 2,34 |
| Écart relatif % .....                        | 0      | 1,1    | 0,85   | 0,85   | 0,4    | 1      | 0,75  | 1,7  |
| Moyenne. ....                                | 13,90  | 10,94  | 11,87  | 9,50   | 7,16   | 3,70   | 16,51 | 2,32 |
| O <sub>2</sub> (Ter Meulen) .....            | 13,50  | 11,10  | 11,30  | 10,10  | 7,88   | 4,05   | —     | —    |
| Écart. ....                                  | + 0,40 | — 0,16 | + 0,57 | — 0,60 | — 0,72 | — 0,35 | —     | —    |

conditions opératoires utilisées, tout l'oxygène organique est bien libéré du charbon.

*B. Application à des charbons très cendreux.* — Quand la teneur en matières minérales est élevée, on doit se demander quelles perturbations celles-ci sont susceptibles d'introduire dans le dosage. D'après MARSON et COBB (44) les minéraux que l'on risque de rencontrer en quantité notable, dans un charbon, sont : la silice, l'alumine, le calcaire, le gypse, l'oxyde de fer et les pyrites. La réduction de ces composés a été plus ou moins étudiée, mais ici les conditions opératoires (vitesse, présence d'hydrogène...) sont telles qu'il est prudent de vérifier leur comportement par l'expérience. Toutefois, il faut signaler qu'il est impossible de reconstituer avec des corps purs les conditions naturelles, nos mélanges sont moins intimes et leurs états de dispersion différents. Nous avons opéré de la façon suivante : à un charbon contenant peu de matières minérales et dont la teneur en oxygène est soigneusement déterminée, on mélange aussi intimement que possible la substance dont on veut étudier l'effet et ceci en proportion connue, généralement voisine de 10 %. Sur l'échantillon ainsi préparé on dose l'oxygène. Pour éliminer le plus possible l'influence de la nature du combustible, nous avons fait ces divers essais à la fois sur deux charbons peu cendreux, mais très différents, un anthracite (A) et un subbitumineux (sub).

Comme on pouvait s'y attendre, la silice et l'alumine n'introduisent aucune cause d'erreur. De même, les pyrites ne perturbent pas le dosage et il semble que, contrairement aux résultats de MAYLOTT et LEWIS (98), le laveur G à acétate de zinc et les colonnes de purification suffisent, aux erreurs d'expérience près, à retenir les produits sulfurés, essentiellement composés d'hydrogène sulfuré qui donne naissance à un abondant précipité de sulfure de zinc.

TABLEAU XV  
*Influence des matières minérales*

| Minéral étudié                                                | Si O <sub>2</sub> | S <sub>2</sub> Fe | CO <sub>2</sub> Ca | So <sub>4</sub> Ca | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|
| Excès d'oxygène rapporté au minéral dans le mélange avec..... |                   |                   |                    |                    |                                |
| Sub.....                                                      | + 0,7             | + 0,5             | 31,6               | 34,5               | 26,4                           |
| A.....                                                        | - 0,5             | + 0,6             | 31,4               | 35,1               | 23,8                           |
| Valeur théorique par molécule pour.....                       |                   |                   |                    |                    |                                |
| 1 oxygène.                                                    | 26,7              | —                 | 16,0               | 11,7               | 10,0                           |
| 2 oxygène.                                                    | 53,4              | —                 | 32,0               | 23,5               | 20,0                           |
| 3 oxygène.                                                    | —                 | —                 | 48,0               | 35,2               | 30,0                           |
| 4 oxygène.                                                    | —                 | —                 | —                  | 47,0               | —                              |

Par contre, tout l'oxygène des anhydrides carbonique et sulfurique du calcaire et du gypse s'ajoute à celui du charbon. Enfin, nous avons poursuivi nos essais avec de l'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aussi pur que possible. Les

résultats montrent que celui-ci est réduit en fer pur, ou à un stade très voisin qui dépend de la durée du dosage, de la quantité d'oxyde et du charbon utilisé, de sa réactivité. La présence de fer a été mise en évidence en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur le résidu de l'analyse que nous avons laissé refroidir à l'intérieur du tube à réaction; on obtient ainsi un dégagement gazeux dans lequel on peut caractériser de l'hydrogène.

Ces résultats qui, comme nous l'avons déjà souligné, n'ont qu'une valeur relative, ont été confirmés par l'étude des charbons très cendreux du Keuper, dont la composition des matières minérales a été précédemment déterminée (1<sup>re</sup> partie, chapitre III). Ce travail nous a permis de calculer l'oxygène que l'on doit doser par la méthode proposée, en admettant que les matières minérales du charbon se comportent comme les essais précédents nous le font supposer (tableau VII). Les déterminations effectuées sur ces échantillons, qui sont consignées dans le tableau XVI, mettent en évidence, d'une part, des écarts notables entre les valeurs calculées par simple différence et obtenues par dosage direct, d'autre part, une assez bonne concordance entre ces dernières et les résultats déduits par calcul de la composition des matières minérales. Il semble donc que celles-ci se comportent au cours du dosage comme les essais synthétiques nous l'on fait supposer.

TABLEAU XVI  
*Déterminations sur des charbons cendreux*

|                                                         | S.M.  | G.A.  | G.B.   | B.    | G.V.  |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Cendres.....                                            | 34,1  | 21,2  | 21,5   | 17,5  | 17,6  |
| O <sub>2</sub> par différence (1).....                  | 7,3   | 12,4  | 15,3   | 12,2  | 14,4  |
| O <sub>2</sub> calculé avec matières minérales (2)..... | 13,5  | 15,5  | 17,2   | 14,6  | 17,1  |
| O <sub>2</sub> dosé directement (3)...                  | 13,6  | 16,8  | 17,1   | 15,0  | 16,1  |
| Écart (3 - 1).....                                      | + 6,3 | + 4,4 | + 1,8  | + 2,8 | + 1,7 |
| Écart (3 - 2).....                                      | + 0,1 | + 1,3 | - 0,15 | + 0,4 | - 1,0 |
| O <sub>2</sub> organique calculé.....                   | 8,0   | 9,8   | 11,5   | 10,50 | 12,1  |
| O <sub>2</sub> dosé après lavage.....                   | 9,0   | —     | —      | 10,8  | 11,8  |

Ceci ne permet pas cependant de déterminer l'oxygène organique du charbon. On pourrait le calculer en reconstituant, comme nous l'avons fait, les matières minérales du charbon, mais ce travail laborieux nécessite une analyse des cendres, un dosage des oxydes solubles, des sulfates, du soufre pyritique et l'ensemble des résultats ainsi obtenus est sujet aux mêmes critiques que celles que nous avons formulées sur la détermination de l'oxygène par différence. Or, les seules matières minérales qui perturbent le dosage, calcaire, gypse, oxyde de fer, sont solubles dans l'acide chlorhydrique; nous avons donc pensé les éliminer par lavage avec de l'acide à 10 % à l'abri de l'air. L'appareil utilisé est un soxhlet de 150 cm<sup>3</sup> à cartouche

d'alundum, le réfrigérant est surmonté d'un tube à dégagement qui débouche dans un bēcher contenant une solution saturée de bicarbonate de soude. Dans la cartouche on place l'échantillon de charbon, 10 g environ, pesé exactement, dans le ballon de l'acide chlorhydrique à 10 % et juste avant de boucher, une pincée de bicarbonate, de façon à ce que l'air de l'appareil soit chassé et remplacé par du gaz carbonique. L'extraction dure une heure environ; le résidu est ensuite séché sous vide phosphorique et pesé, pour rapporter aisément les déterminations au charbon initial. Pour que cette méthode puisse nous donner satisfaction, nous nous sommes assurés que le traitement n'entraîne aucune modification de la teneur en oxygène du charbon étudié. Nous avons donc procédé au lavage sur le subbitumineux et l'anhracite peu cendreuse, respectivement à 16,45 % et 2,32 % d'oxygène. Après l'opération les valeurs obtenues étaient 16,60 % et 2,36 %.

Ensuite, nous avons soumis au même traitement des mélanges analogues à ceux que nous avons utilisés pour l'étude du comportement des différents minéraux pendant le dosage. Nous avons ainsi constaté que le calcaire, le gypse et l'oxyde de fer sont bien éliminés et que la teneur en oxygène du combustible n'a pas subi de modifications.

Enfin, des essais exécutés sur quelques échantillons

des charbons du Keuper ont démontré, aux erreurs d'expérience près, que ce lavage permettait bien d'éliminer l'oxygène des matières minérales susceptibles de perturber le dosage (tableau XVI). On peut ainsi déterminer uniquement l'oxygène organique des échantillons très cendreuse, et ce procédé s'oppose aux critiques formulées par SCHÖBERL (51) contre le dosage direct de l'oxygène dans les charbons.

## VI. Conclusions

L'ensemble de ces recherches nous a permis de mettre au point un procédé pratique, rapide, précis et fidèle pour déterminer l'oxygène dans les charbons.

La précision des résultats ainsi obtenus avec des composés définis est supérieure à 1 %. Il en est sensiblement de même avec des charbons peu cendreuse.

Si la teneur en matières minérales est élevée, il y a lieu de tenir compte de leur influence perturbatrice qui a été étudiée et que l'on peut aisément éliminer par un lavage à l'acide chlorhydrique à l'abri de l'air, tel que nous l'avons décrit.

Ce dosage s'applique sans aucun inconvénient à des charbons contenant des quantités notables de soufre ou d'azote.

## CHAPITRE II. — MÉTHODE PAR PYROLYSE DANS LE VIDE

Les difficultés rencontrées au cours de la mise au point du dosage précédemment exposé, et la connaissance des inconvénients inhérents à l'utilisation de la méthode de TER-MEULEN, étudiée simultanément au laboratoire, nous ont conduit à imaginer un procédé différent de ceux qui ont été préconisés jusqu'à maintenant.

Les différents auteurs, qui ont récemment travaillé dans ce domaine, se répartissent, comme nous l'avons vu, en deux groupes : ceux qui opèrent par hydrogénation catalytique et ceux qui utilisent le carbone comme agent réducteur. Dans tous les cas, la première phase du dosage est sensiblement la même; une pyrogénéation de l'échantillon, soit dans l'hydrogène, soit dans l'azote, provoque le dégagement de tout l'oxygène sous forme de composés qui, après craquage, sont pratiquement : l'oxyde de carbone, le gaz carbonique et l'eau. Ces produits sont ensuite réduits quantitativement, soit en eau, par hydrogénation catalytique, soit en oxyde de carbone, par passage sur une colonne de coke. L'oxygène est alors dosé globalement sous l'un ou l'autre de ces états. Nous avons envisagé de supprimer la transformation des composés oxygénés : oxyde de carbone, gaz carbonique et eau, obtenus directement après pyrogénéation et craquage.

Nous avons, ainsi, mis au point une nouvelle méthode de détermination de l'oxygène dans les charbons qui, bien que plus longue et plus délicate que celle précédemment étudiée pour un dosage global, a l'énorme avantage d'être plus analytique et de constituer un mode d'investigation très intéressant de la structure des combustibles solides.

### I. Principe du dosage

On dose simultanément et volumétriquement les trois composés oxygénés, oxyde de carbone, gaz carbonique et eau. Le procédé comporte trois phases :

a. Une simple pyrolyse de l'échantillon dans le vide écartant l'emploi d'hydrogène ou d'azote, à une température permettant le dégagement de tout l'oxygène du charbon;

b. Un craquage des goudrons et autres produits oxygénés, de façon à ce que cet élément se trouve exclusivement sous forme d'oxyde de carbone, de gaz carbonique et d'eau;

c. Une détermination gazométrique de ces trois composés.

On ne peut réaliser un tel dosage que si tous les goudrons et autres produits oxygénés sont susceptibles d'être intégralement craqués. Des essais systématiques nous ont conduits à déterminer les conditions opératoires requises.

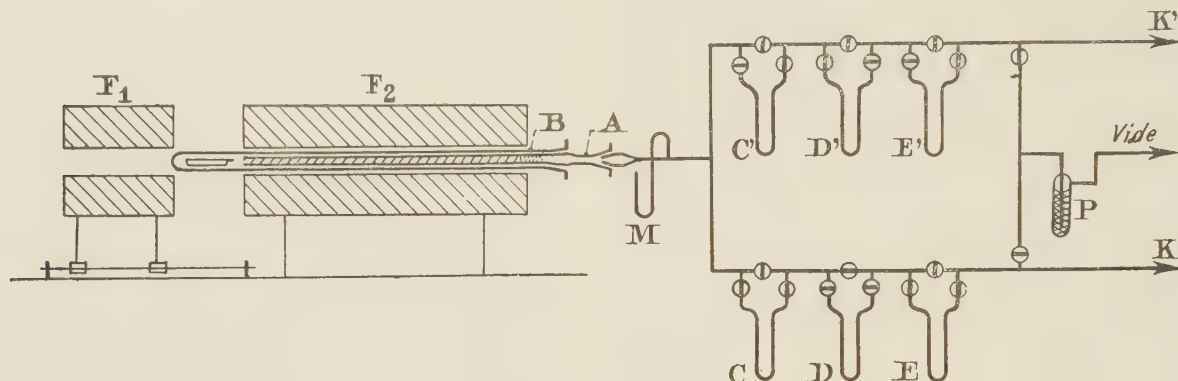


FIG. 5. — Schéma de l'appareil de dosage de l'oxygène par pyrolyse dans le vide

A : tube interne; B : tube externe; C, D, E, C', D', E'; P : pièges F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> : fours; K, K' : pompes de Sprengel; M : manomètre

A. *Pyrolyse et craquage*. — Le craquage est effectué sur des grains de silice de granulation 30-35 AFNOR, soigneusement tassés dans un tube A (fig. 6), entre une plaque perforée et un tampon d'amiante distants de 50 cm. Pour obliger les gaz à traverser ce chargement, nous avons utilisé un système, constitué de deux tubes coaxiaux, de diamètres respectivement 15 mm et 18 mm, de 65 cm de long, qui sont décalés de 10 cm l'un par rapport à l'autre. Entre l'extrémité fermée du tube externe B et celle du tube interne A est ainsi ménagé un espace où l'on introduit la nacelle de silice contenant l'échantillon. Cet ensemble, relié au reste de l'appareil par un rodage normalisé, est chauffé à l'aide de deux fours que l'on peut amener en contact. L'un fixe, F<sub>2</sub>, maintient la température de la colonne de craquage à 900°; l'autre, F<sub>1</sub>, monté sur glissières et dont le circuit d'alimentation est indépendant, permet de conduire la pyrolyse du charbon comme on le désire, soit en avançant progressivement le four chaud, ce qui est plus facile pour porter directement l'échantillon à 1000°, soit en chauffant le four préalablement mis en place suivant une loi déterminée pour étudier le dégagement de l'oxygène en fonction de la température.



FIG. 6. — Détail du tube à pyrolyse

A : tube interne; B : tube externe

## II. Partie expérimentale

L'appareil que nous avons utilisé est représenté sur la figure 5; il comprend deux parties essentielles :

- Un tube laboratoire en silice transparente (fig. 6), où ont lieu à la fois la pyrolyse et le craquage;
- Un dispositif en pyrex, permettant l'analyse des gaz.

Il semble que, dans ces conditions, le craquage des goudrons soit total, pourvu que l'on maintienne dans l'appareil une pression constamment inférieure à 5 mm de mercure, en réglant convenablement le débit de la trompe de Sprengel et la vitesse de pyrolyse de l'échantillon. D'une part, on n'observe aucun dépôt de goudron dans les parties froides de l'appareil, même après de nombreux essais, contrairement à ce que l'on constate si la pression dépasse 5 mm de mercure. D'autre part, le dépôt de carbone résultant du craquage recouvre à peine plus des deux tiers de la colonne de silice. Enfin, les déterminations ainsi effectuées correspondent bien aux valeurs obtenues par les autres méthodes et ne sont pas systématiquement trop faibles (tableau XVII).

B. *Analyse des gaz résultant du craquage*. — Après craquage, on obtient un mélange gazeux relativement simple (oxyde de carbone, gaz carbonique, eau, hydrogène, méthane, azote, carbures condensables) sur lequel on doit déterminer les composés oxygénés pour doser uniquement l'oxygène. Pour cela, nous avons préféré les méthodes gazométriques qui, sur de petites quantités, sont très précises, à condition de fractionner suffisamment les gaz. L'analyse complète du mélange ne manque d'ailleurs pas d'intérêt, comme nous le verrons par la suite.

Les gaz sont facilement séparés en quatre groupes :

I. La fraction non adsorbable par un gel de silice refroidi à  $-195^{\circ}$ , comporte uniquement l'hydrogène, dont l'élimination du mélange est d'autant plus appré-

cialable qu'il en représente une partie très importante de 50 % à 90 % et que, par suite, la précision des autres déterminations s'en trouve augmentée;

II. Les autres constituants, qui ne sont pas condensables dans l'azote liquide, sont l'oxyde de carbone, le méthane et l'azote. Ceux-ci sont généralement accompagnés de traces d'hydrogène. On absorbe l'oxyde de carbone par le réactif de Lebeau et Bedel. Une combustion eudiométrique complète l'analyse;

III. La partie condensable entre  $-80^{\circ}$  et  $-195^{\circ}$  est constituée essentiellement par du gaz carbonique absorbable par la potasse. S'il y a lieu de craindre les erreurs dues à la présence d'hydrogène sulfuré, celui-ci peut être éliminé par une solution acétique d'acétate de zinc;

IV. L'eau reste condensée à  $-80^{\circ}$ . Nous avons d'abord envisagé de la peser, mais devant les difficultés rencontrées, nous avons préféré la faire réagir sur une substance susceptible de fournir quantitativement un dégagement gazeux facile à mesurer. VOKOIL et ZWANN (100) préconisent l'emploi du carbure de calcium, HACKSPILL et ses collaborateurs (101) celui de l'hydrure. Ces composés sont d'un usage moins courant au laboratoire que le sodium avec lequel BOIVIN (102) obtient des résultats tout aussi satisfaisants et que nous avons également utilisé :



Le volume d'hydrogène ainsi libéré correspond à la moitié de celui de la vapeur d'eau. Les jauges dont nous disposons nous permettent d'évaluer  $0,05 \text{ cm}^3$  d'hydrogène, soit  $0,08 \text{ mg}$  d'eau.

Le schéma de l'appareil complet (fig. 5) montre que celui-ci comporte deux systèmes d'analyse de gaz placés en parallèle à la sortie du tube laboratoire; ce dernier pouvant être aisément relié à l'un ou à l'autre. Chacun est composé de trois pièges en U en série (C, D, E et C', D', E') et d'une pompe de Sprengel K et K'.

Les pièges en U que nous utilisons sont particulièrement pratiques; ils peuvent être aisément isolés du reste de l'appareil. Les parties amovibles sont interchangeables; elles peuvent être facilement chargées, nettoyées et pesées et il est possible de les immerger dans un dewar de  $250 \text{ cm}^3$ .

Le condenseur C refroidi à  $-195^{\circ}$  contient de la laine de verre destinée à ralentir les gaz et à retenir les traces de goudrons qui n'auraient pas été craquées. Comme nous l'avons déjà signalé, aucun dépôt n'est visible même après plusieurs essais, tant que l'on respecte les conditions opératoires. Le piège D est garni de petits morceaux de sodium. Le troisième, E, bien qu'interchangeable, est légèrement plus long ( $15 \text{ cm}$ ); il est rempli de gel de silice que l'on dégaze sous vide, pendant deux heures, à  $250^{\circ}$ . Il n'y a pas lieu de procéder à une régénération du gel tant que celui-ci reste

à l'abri de l'humidité. Le piège P, plus simple, contient aussi du gel de silice dégazé.

C. *Mode opératoire.* — Un échantillon de  $0,5 \text{ g}$  à  $1 \text{ g}$  de charbon sec est introduit dans l'appareil. On fait le vide à la pompe à diffusion, puis on piège les dernières traces d'humidité en P, refroidi à  $-195^{\circ}$ , tandis que l'on porte la colonne de craquage à  $900^{\circ}$ . Le four à pyrolyse est éloigné au maximum et l'on maintient la température de la nacelle au dessous de  $100^{\circ}$ .

Le second système à fractionnement ainsi que le piège P sont isolés. Il en est de même du piège D, dont le by-pass est ouvert, alors que c'est l'inverse pour C et E qui sont plongés dans l'azote liquide. La pompe de Sprengel K permet de recueillir l'hydrogène formé pendant que l'on pyrolyse le charbon, la pression restant toujours inférieure à  $5 \text{ mm}$ .

Le dégagement gazeux terminé, on isole le condenseur E maintenu à  $-195^{\circ}$ , tandis que C est réchauffé à  $-80^{\circ}$ , l'anhydride carbonique est alors libéré. Puis C, isolé du reste de l'appareil, ramené à la température ambiante, est mis en relation avec D immergé à son tour dans l'air liquide, l'eau est ainsi condensée sur le sodium. Cette opération dure environ vingt minutes, pendant lesquelles on pompe les gaz désorbés, du gel de silice porté à  $150^{\circ}$ , constitués essentiellement par de l'oxyde de carbone et du méthane.

Enfin, on recueille l'hydrogène résultant de l'action de l'eau sur le sodium. A la température ordinaire cette réaction est longue, il semble que la diffusion de l'eau à travers la couche de soude qui se forme sur le sodium soit lente; on a avantage à opérer en plusieurs fois et à finir en chauffant légèrement. Dans ces conditions nous avons vérifié que la détermination de l'eau est bien quantitative.

### III. Intérêt de la méthode

A. *Résultats d'ensemble.* — Les résultats obtenus sur divers charbons sont consignés dans le tableau ci-joint (XVII) où l'on trouve, à côté de la valeur moyenne fournie par la méthode de réduction, les diverses déterminations effectuées sur chaque échantillon, aussi bien la teneur totale de l'oxygène que la fraction de cet élément dégagée à l'état d'oxyde de carbone, de gaz carbonique et d'eau.

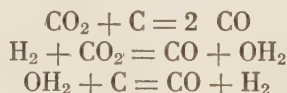
Comme nous l'avons déjà signalé, on peut constater que le craquage des goudrons est complet puisque les valeurs obtenues ne sont pas systématiquement trop faibles. Au contraire, elles semblent en général plus élevées; nous nous sommes demandés si ce fait n'était pas dû à une légère porosité du tube laboratoire chauffé à  $1000^{\circ}$ . Pour le vérifier, nous avons fait des essais à blanc, sans pomper, qui nous ont montré que l'erreur absolue pouvant en résulter est au maximum de  $0,03 \%$ . Il semble que la légère tendance que nous

avons observée soit également imputable au fait que les traces d'oxygène non décelables susceptibles de subsister dans le coke résiduaire sont plus faibles après une pyrolyse à 1000° dans le vide, qu'à 1200° dans l'azote, et à 1000° dans l'hydrogène. Cependant, les différences entre les diverses déterminations des nombreux dosages effectués au laboratoire demeurent toujours inférieures aux erreurs d'expérience.

TABLEAU XVII

| Charbons            | Valeurs moyennes par les autres méthodes | Valeur globale | Oxygène sous forme de |                 |                 |
|---------------------|------------------------------------------|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
|                     |                                          |                | CO                    | CO <sub>2</sub> | OH <sub>2</sub> |
| Simon.....          | 11,05                                    | 11,30          | 4,60                  | 2,70            | 4,00            |
|                     |                                          | 11,40          | 4,80                  | 2,75            | 3,85            |
|                     |                                          | 11,35          | 4,80                  | 2,75            | 3,80            |
| Subbitumineux....   | 16,50                                    | 16,50          | 5,20                  | 3,60            | 7,70            |
|                     |                                          | 16,90          | 5,80                  | 3,60            | 7,50            |
|                     |                                          | 16,70          | 5,40                  | 3,65            | 7,65            |
|                     |                                          | 16,35          | 5,37                  | 3,40            | 7,58            |
| La Houve B.....     | 11,70                                    | 11,75          | 3,85                  | 2,10            | 5,80            |
|                     |                                          | 11,85          | 3,90                  | 2,22            | 5,75            |
|                     |                                          | 11,80          | 3,75                  | 2,25            | 5,80            |
|                     |                                          | 11,58          | 3,95                  | 2,23            | 5,40            |
|                     |                                          | 11,75          | 3,70                  | 2,25            | 5,80            |
| La Houve B oxydé.   | 17,20                                    | 17,20          | 4,10                  | 7,15            | 5,95            |
| La Houve A.....     | 12,50                                    | 12,50          | 4,70                  | 2,25            | 5,55            |
| La Houve A oxydé..  | 18,30                                    | 18,40          | 4,80                  | 7,85            | 5,75            |
| Anthracite.....     | 2,42                                     | 2,46           | 0,75                  | 0,76            | 1,45            |
|                     |                                          | 2,46           | 0,68                  | 0,32            | 1,47            |
| Anthracite oxydé... | 4,15                                     | 4,20           | 0,70                  | 1,00            | 2,50            |

B. *Composition des gaz.* — Par ailleurs, il est remarquable que, d'un essai à l'autre, la quantité d'oxygène dosée sous chacune des formes, oxyde de carbone, gaz carbonique et eau, reste constante pour un même charbon alors qu'elle varie notablement avec le combustible. Il semble bien que la composition des produits résultant du craquage soit directement fonction de la nature du combustible et du type des liaisons carbone-oxygène. Toutefois, les équilibres qui existent entre les trois composés oxygénés dosés se superposent au craquage et sont susceptibles de modifier la composition des gaz recueillis.



Ces réactions sont celles qui se produisent dans les gazogènes, elles ont donné lieu à de nombreux travaux qui ont été repris et critiqués par H. GUÉRIN (103). Mais les conditions expérimentales, vitesse, pression partielle, nature du dépôt de carbone sont difficiles à définir dans le cas présent. Et pour étudier les pertur-

bations susceptibles d'intervenir dans la composition des gaz pendant leur traversée de la colonne de craquage, il est préférable de soumettre à l'expérience des mélanges gazeux de composition connue et de les analyser ensuite. Les conditions réalisées sont aussi voisines que possible de celles des essais. La colonne de silice est même encore souillée par le dépôt de carbone résultant d'un craquage précédent. (Nous faisons généralement disparaître celui-ci après chaque essai en le brûlant.) Les modifications observées ont toujours été inférieures à 5 % des volumes gazeux; la composition des gaz analysés est donc directement en relation avec la constitution du charbon et c'est le grand avantage de cette méthode qui, bien plus qu'un dosage, constitue un excellent mode d'investigation de la structure des combustibles.

C. *Essais de pyrolyse par paliers.* — Cette méthode peut être encore plus analytique si, au lieu de se contenter de porter directement l'échantillon à 1000°, on chauffe celui-ci progressivement par paliers. Les modifications apportées à la méthode sont minimes. Pour le premier palier on opère exactement comme nous l'avons décrit. Quand le dégagement gazeux, à la température choisie, est terminé, on isole le premier système de pièges (C, D, E) dans lesquels sont condensés les gaz. Pendant que l'on procède à leur fractionnement, on relie le tube laboratoire au second système de pièges (C', D', E') et l'on poursuit alors la pyrolyse à une nouvelle température. Ce dispositif permet de réduire la durée d'un dosage fractionné de moitié environ. Compte tenu du processus de cokéfaction, nous avons choisi, généralement, comme paliers, les températures de 400°, 500°, 700° et 1000°. De tels essais ont été effectués, en analysant non seulement les composés oxygénés mais tous les gaz résultant du craquage. Simultanément, nous avons procédé à une pyrogénéation selon LEBEAU. L'ensemble d'une telle étude sur un combustible donné permet une connaissance totale de la façon dont il se comporte au cours de la pyrolyse, aussi bien en ce qui concerne les goudrons et l'eau que les produits gazeux. Les résultats obtenus sur divers échantillons nous ont permis de faire, comme nous le verrons plus loin, un certain nombre d'observations sur les modifications subies par un combustible pendant son oxydation. Toutefois, on peut dès maintenant formuler les remarques suivantes :

1° Pour un échantillon donné le volume total de chaque gaz recueilli est le même à 5 % près que l'on opère directement par pyrolyse à 1000° ou par paliers;

2° Les valeurs obtenues dans la pyrogénéation de LEBEAU sont, aux erreurs d'expérience près, toujours inférieures à celles de la pyrolyse suivie de craquage. Cette différence est importante à 400 et 500°, températures auxquelles apparaissent les goudrons, puis devient nulle au-dessus de 700°.

#### IV. Conclusions

Si le procédé étudié ici permet de déterminer l'oxygène d'un combustible avec une précision comparable à celle de la méthode par réduction sur le carbone, il n'en est pas moins d'un emploi plus long et plus délicat. Cependant, il présente le grand avantage de permettre de suivre le dégagement de l'oxygène en fonction de la température et de connaître la proportion de cet élément participant à la formation de chacun des composés (oxyde de carbone, gaz carbonique et eau). Il constitue ainsi un mode d'investigation intéressant de la chimie des charbons :

I. En soumettant au même traitement des corps purs à fonction parfaitement définie, on peut espérer obtenir des renseignements sur les liaisons oxygénées et la nature des charbons. Il serait intéressant d'étudier spécialement les substances que des travaux, comme ceux de GILLET (104), ont rapprochées de la « molécule de charbon ».

II. La teneur en oxygène d'un combustible est étro-

tement liée à son pouvoir cokéfiant; mais il semble que la valeur globale ne soit pas uniquement en cause et que la façon dont cet élément est réparti joue également un rôle important.

III. Les modifications subies par les charbons, au cours de leur oxydation, peuvent aussi être étudiées par cette méthode, comme nous le verrons dans la troisième partie de ce travail.

\*\*

En résumé, nous avons mis au point deux procédés différents pour déterminer directement l'oxygène dans les charbons.

Le premier, par réduction sur le carbone, constitue un dosage pratique et rapide dont la précision est de l'ordre de 1 % et qui est tout à fait susceptible de convenir aux exigences d'un laboratoire de contrôle industriel.

Le second, par pyrolyse sous vide, est plutôt un moyen d'étude analytique des charbons et un instrument de travail utile pour la recherche.

### TROISIÈME PARTIE ESSAIS D'OXYDATION À BASSE TEMPÉRATURE

#### CHAPITRE PREMIER. — GÉNÉRALITÉS

Dès la température ambiante un charbon s'oxyde à l'air et ses propriétés sont rapidement modifiées. Ce phénomène, qui présente un intérêt pratique (stockage, cokéfaction, inflammation spontanée, synthèse d'acides organiques) et théorique (constitution du charbon), a donné lieu à de nombreux travaux dont l'analyse détaillée ne trouve pas sa place ici. Des mises au point bibliographiques en ont été faites récemment par HOWARD (105), SCHMIDT (106), KRAMERS (107), SANCHEZ (108). Malgré ces recherches, le problème de l'oxydation des houilles est loin d'être élucidé. Il n'a pas été étudié dans son ensemble, mais selon des points de vue définis, et les résultats sont d'autant plus difficiles à comparer que leurs bases sont différentes; le mode d'oxydation, la méthode d'étude, les combustibles utilisés varient en effet d'un auteur à l'autre.

Le phénomène complexe de l'oxydation des charbons à basse température est la résultante de plusieurs réactions simultanées ou successives, dont on ignore les relations, aussi bien que les variations particulières, en fonction du temps, de la température, et du combustible étudié :

A. *Absorption d'oxygène.* — Le charbon, au contact de l'oxygène, fixe cet élément de moins en moins vite (SCHMIDT et ELDER) [109]. Cette absorption peut être mise en évidence par une augmentation de poids, PUR-

DON (110), ORESCHKO (111), ou par une diminution de la pression dans un récipient clos, FREY (112).

B. *Formation de peroxydes.* — De nombreux auteurs, WHEELER et ses collaborateurs (113), ERDMANN et STOLZENBERG (114), LAMB et ELDER (115), ont montré qu'un charbon oxydé acquiert des propriétés oxydantes. Celles-ci sont attribuées à des complexes de surface qui ont des propriétés peroxydiques et dont la formation nécessite la présence d'eau. Ces composés, susceptibles de constituer un stade intermédiaire dans certains processus de l'oxydation, sont généralement dosés par action de leur oxygène actif sur du sulfate ferreux ou du chlorure titaneux. Ils ont donné lieu à divers travaux : JONES et TOWNEND (116), YOHE et ses collaborateurs (117), CHAKRAVORTY, LONG et WARD (118).

C. *Formation d'acides humiques régénérés.* — Une partie des charbons oxydés est transformée en produits solubles dans les alcalis. Par précipitation avec de l'acide chlorhydrique, on obtient ainsi des composés bruns noirâtres, plus ou moins homogènes, qui ont probablement une même structure générale analogue à celle des acides humiques et que l'on désigne généralement sous le terme d'acides humiques régénérés. D'après KREULEN (119), leur formation comporterait

un stade intermédiaire. Une oxydation plus poussée conduit à des acides solubles d'intérêt industriel. FRIEDMANN et KINNEY (120), FUCHS, POLANSKY (121).

**D. Dégagement d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone et d'eau.** — L'action de l'oxygène sur les combustibles à basse température se manifeste rapidement par un dégagement d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'eau que certains auteurs [BLAYDEN et RILEY (122)] ont utilisé pour suivre l'oxydation. L'étude des peroxydes de surface montre que ceux-ci se décomposent dès 70°, avec libération de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, cependant, d'après KREULEN (119), le dégagement gazeux constaté se produit sans terme intermédiaire et par un mécanisme indépendant de la formation des acides humiques régénérés.

Ces manifestations relativement simples, dont on ignore d'ailleurs les mécanismes individuels aussi bien que les relations mutuelles, sont accompagnées de modifications dans les propriétés du charbon (pouvoir cokéfiant, température de combustion vive...) qui sont vraisemblablement en relation avec des changements

de constitution. Les charbons peuvent être considérés comme des substances de haut poids moléculaire, résultant d'une condensation par élimination des groupes fonctionnels, avec perte d'oxygène, qui correspond au phénomène de l'incarbonisation, tandis que l'oxydation provoque une régression apparente du rang des combustibles.

Etant donné le but de notre travail, nous avons préféré utiliser, comme agent oxydant, l'air ou l'oxygène. Ce qui nous rapproche des conditions naturelles et élimine toute action secondaire des réactifs.

Les divers travaux rassemblés ici et qui sont susceptibles de servir de point de départ à une étude plus approfondie comprennent :

A. Les observations que nous avons pu faire durant l'oxydation de quatre échantillons à l'étuve à 105°;

B. L'établissement du bilan d'une oxydation conduite à 200° dans un appareil réalisé à cet effet;

C. La mise en évidence, à l'aide des méthodes précédemment décrites, de modifications consécutives à l'oxydation.

## CHAPITRE II. — OXYDATION À L'ÉTUVE

Les charbons ainsi étudiés sont au nombre de quatre : le subbitumineux (Sub.); le flambant sec : la Houve (H. A.); un second échantillon de la Houve (H. B.) différent du précédent par une forte teneur en cendres 19,5 %, particulièrement riches en oxyde de fer, 30,7 %, et un anthraciteux du Nord (A.).

### I. Mode opératoire

Les échantillons humides (2 g environ), placés dans des vases à tarer de forme basse (diamètre 50 mm, hauteur 25 mm), sont oxydés à 100°-105° dans une étuve électrique à libre circulation d'air et pesés à intervalles de plus en plus longs. En effet, la vitesse d'oxydation d'un charbon décroît avec le temps, quelle que soit la caractéristique utilisée pour suivre ce phénomène. Nous avons d'abord voulu préserver les échantillons de tout contact préalable avec l'air, pour observer des manifestations plus sensibles et plus rapides. Le broyage était effectué dans l'azote, ainsi que les diverses manipulations qui avaient lieu dans une cage de verre en légère surpression d'azote. Dans ces conditions, il suffit que le charbon soit en présence d'oxygène un temps très court, ce qui est difficile à éviter, pour qu'il soit notablement modifié et les résultats obtenus ne sont plus reproductibles. Nous n'avons donc pris aucune précaution spéciale dans la préparation des échantillons qui sont conservés sous azote. La grosseur des grains joue un rôle important dans les réactions hétérogènes, aussi avons-nous conservé uniquement la fraction du combustible retenue après broyage entre les tamis de module 20-30 A.F.N.O.R.

Ce procédé est justifié du fait que l'on recherche l'obtention d'un échantillon défini quelconque et non la

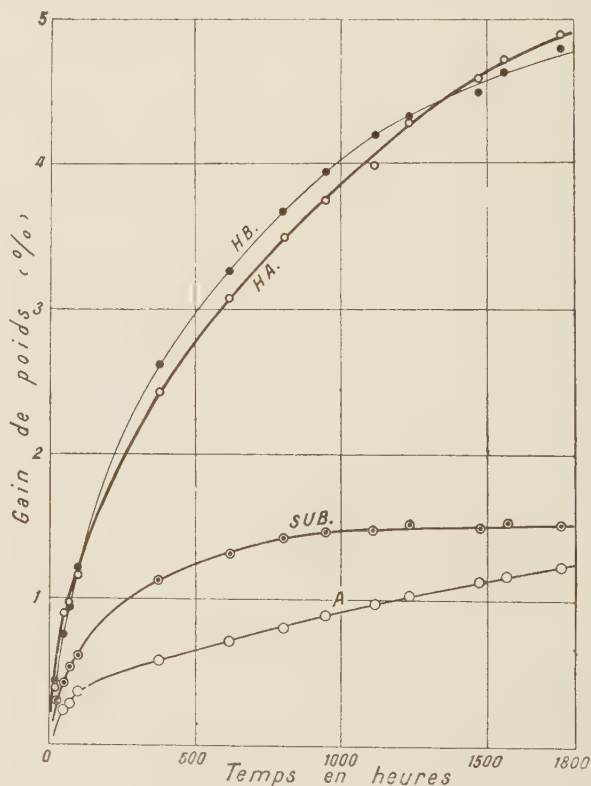


FIG. 7. — Résultats d'essais d'oxydation à 105°  
A : anthraciteux du Nord; H.A. : La Houve; H.B. : La Houve à forte teneur en cendres; Sub. : subbitumineux.



thode de réduction par le carbone, sur les échantillons secs; les valeurs obtenues sont, respectivement, 12,5 % pour H. A. et 11,7 % pour H. B., mais, dans ce dernier cas, l'oxygène de l'oxyde de fer, soit :

$$\frac{19,5 \times 0,307 \times 48}{160} = 1,8 \text{ p. } 100$$

est pour la plus grande partie assimilé à l'oxygène du charbon qui ne représente, en réalité, que 9,9 % de l'échantillon B ou 12,55 % sur pur. La teneur en oxygène de la Houve A sur pur est de 12,85 %, ce qui est sensiblement égal.

### CHAPITRE III. — BILAN D'UNE OXYDATION DU CHARBON LA HOUBE A à 200°

#### I. Appareil réalisé

L'oxydation est conduite dans un appareil clos, tel que l'on puisse contrôler les gaz mis en présence du charbon et ceux que l'on recueille en fin d'opération.

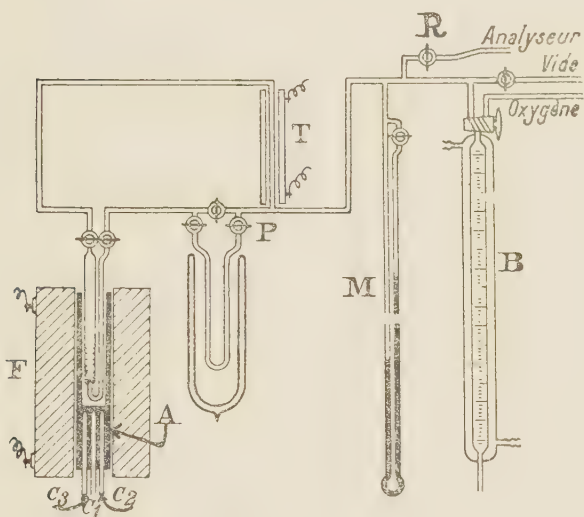


FIG. 8. — Schéma de l'appareil d'oxydation

A : bloc d'aluminium; B : burette; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> : thermocouples; F : four; M : manomètre; P : condenseur; R : robinet; T : thermosiphon.

Après un certain nombre d'essais, nous avons adopté le dispositif représenté sur la figure 8. L'échantillon est placé dans une des branches élargie d'un tube en U, que l'on pèse facilement, et qui est relié, au reste de l'appareil, comme les pièces interchangeables déjà utilisées. Le chauffage effectué par le four F est rendu plus homogène à l'aide d'un bloc d'aluminium A, où sont logés à la fois le tube laboratoire et trois thermocouples; C<sub>1</sub> au centre sert au contrôle, tandis que C<sub>2</sub>

Des échantillons étudiés, le moins oxydable est évidemment l'anhracite. Par contre, les augmentations de poids du flambant sec, la Houve, sont plus importantes que celles du subbitumineux, tout au moins dans les conditions où nous commençons à suivre le phénomène, car il est toujours possible qu'un échantillon ait subi une oxydation préalable.

Par la méthode que nous venons d'utiliser, on n'observe qu'un effet global du phénomène, et il est préférable de pouvoir suivre simultanément non seulement le poids de l'échantillon, mais aussi l'oxygène consommé et les produits formés. C'est ce que nous avons fait en établissant le bilan d'une oxydation.

et C<sub>3</sub>, montés en série avec un régulateur, permettent de maintenir la température à  $200^{\circ} \pm 1^{\circ}$ . Dans l'enceinte ainsi limitée par le robinet R, on peut aisément introduire un volume connu d'oxygène à l'aide de la burette B, en relation avec une réserve d'oxygène pur et sec. Les variations de pression risquent de modifier le phénomène, aussi celle-ci, contrôlée par le manomètre M, peut être maintenue constante à l'aide du condenseur P qui est plongé dans l'azote liquide. Cette disposition a l'avantage de permettre d'opérer sous une pression d'oxygène voisine de la tension partielle de ce gaz dans l'air et d'éliminer, dans une certaine mesure, l'anhydride carbonique et l'eau dès leur formation. Un thermosiphon T, qui pourrait avantageusement être remplacé par une pompe, favorise la circulation du gaz à travers le charbon et le condenseur P. L'appareil peut être mis en relation avec le dispositif d'analyse de gaz.

#### II. Mode opératoire

L'échantillon (4 g environ) mis en place, on fait le vide dans l'appareil puis on pèse à nouveau l'ampoule. Le charbon est alors dégazé pendant 2 heures à 200°. Les gaz recueillis sont analysés. Avec la Houve A, préalablement séchée sous vide phosphorique, la perte de poids constatée est de 1,3 %, correspondant essentiellement à une déshydratation et au dégagement de 0,7 cm<sup>3</sup> d'anhydride carbonique, soit 0,1 % en poids.

Le charbon est de nouveau chauffé à 200° dans le vide, sans qu'aucune variation de pression ne soit décelable. On introduit alors un volume connu d'oxygène dans l'appareil, et on poursuit l'oxydation le temps désiré. A la fin de l'essai on dégaze deux heures, puis on analyse les gaz selon le procédé précédemment décrit (2<sup>e</sup> partie, chap. II).

### III. Discussion

Cette méthode, qui détermine simultanément l'oxygène consommé, la variation de poids de l'échantillon, l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone et l'eau formée, nous a permis d'obtenir, au cours de deux oxydations ( $E_I$  et  $E_{II}$ ) sur la Houve (H. A.) pendant 8 heures à 200°, des résultats sensiblement reproductibles. Dans le tableau XIX nous avons exprimé les volumes en centimètres cubes et les masses en milligrammes par gramme de charbon, la dernière colonne représente la fraction de l'oxygène utilisé, correspondant à chaque composé.

Sur le même tableau sont également reportés les résultats de l'oxydation (H. A. 200) conduite par ce procédé pendant 60 heures à 200° sur un échantillon de la Houve A. On peut ainsi préciser que, dans ce cas particulier, 30 % seulement de l'oxygène, participant au phénomène, restent fixés sur le charbon, tandis que 3,8 % se retrouvent à l'état d'oxyde de carbone, 22 % d'anhydride carbonique et 44 % d'eau. C'est-à-dire que, sensiblement, lorsqu'il se forme une molécule d'oxyde de carbone, il en apparaît trois d'anhydride carbonique, douze d'eau et il se fixe environ huit atomes d'oxygène sur le charbon.

TABLEAU XIX

*Bilan d'oxydation sur la Houve à 200°*

|                                | Essais I durée 8 h. |      |                                  | Essais II durée 8 h. |      |                                  | H. A. 200°, 60 h.  |       |                                  |
|--------------------------------|---------------------|------|----------------------------------|----------------------|------|----------------------------------|--------------------|-------|----------------------------------|
|                                | cm <sup>3</sup> /g  | mg/g | % d'O <sub>2</sub><br>équivalent | cm <sup>3</sup> /g   | mg/g | % d'O <sub>2</sub><br>équivalent | cm <sup>3</sup> /g | mg/g  | % d'O <sub>2</sub><br>équivalent |
| O <sub>2</sub> mis en jeu..... | 29,00               | 41,5 | —                                | 28,50                | 40,7 | —                                | 83,20              | 119,0 | —                                |
| CO formé.....                  | 1,72                | 2,1  | 3,0                              | 1,70                 | 2,1  | 3,0                              | 6,30               | 7,9   | 3,8                              |
| CO <sub>2</sub> — .....        | 4,65                | 9,1  | 16,0                             | 4,60                 | 9,0  | 16,1                             | 18,55              | 35,4  | 22,3                             |
| OII <sub>2</sub> — .....       | 28,40               | 22,8 | 49,0                             | 26,45                | 21,3 | 46,5                             | 73,80              | 59,3  | 44,4                             |
| Gain de poids calculé          | —                   | 7,5  | —                                | —                    | 8,3  | —                                | —                  | 16,4  | —                                |
| Gain de poids pesé.            | —                   | 6,9  | —                                | —                    | 7,8  | —                                | —                  | 16,1  | —                                |
| O <sub>2</sub> fixé .....      | 9,30                | 13,3 | 32,0                             | 9,8                  | 14,0 | 34,4                             | 24,60              | 35,1  | 29,6                             |

### CHAPITRE IV. — ÉTUDE DE CERTAINES MODIFICATIONS DES CHARBONS OXYDÉS

Pour mettre en évidence les modifications des échantillons, ceux-ci ont été soumis, avant et après oxydation, aux méthodes d'investigations dont nous disposons; détermination globale de l'oxygène, pyrogénéation fractionnée selon Lebeau, dosage analytique de l'oxygène dans le vide. Les charbons étudiés sont l'antracite (A.), la Houve A et B (H.A. et H.B.), qui ont été maintenus dans une étude à 100°-105°, respectivement 1760 heures et 3100 heures, ainsi que la Houve A oxydée selon le procédé précédemment décrit à 200° pendant 60 heures. Les produits résultant de ces différentes oxydations seront respectivement désignés par les abréviations : A. 100, H. A. 100, H. B. 100, H. A. 200.

#### I. Variation totale de l'oxygène

Les teneurs en oxygène déterminées directement, par réduction sur le carbone, sont rassemblées dans le tableau XX.

Nous pouvons remarquer que le rapport de l'oxygène

fixé à l'augmentation de poids varie peu pour les oxydations conduites à 100°, 1,25 % à 1,45 %, tandis qu'il est plus important pour celle qui a lieu à 200° : 2,15 %. Ceci s'explique par un accroissement du dégagement des produits oxygénés à cette température.

TABLEAU XX

*Variation totale de l'oxygène*

|                                                           | Sub.<br>100 | A.<br>100 | H. A.<br>100 | H. B.<br>100 | H. A.<br>200 |
|-----------------------------------------------------------|-------------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| Augmentation totale de poids sur pur.....                 | 1,51        | 1,22      | 4,89         | 5,47         | 1,61         |
| Oxygène initial sur sec.....                              | 16,50       | 2,42      | 12,50        | 11,70        | 12,20        |
| Oxygène final sur sec.....                                | 18,55       | 4,15      | 18,40        | 17,20        | 15,58        |
| Oxygène fixé sur sec.....                                 | 2,05        | 1,73      | 5,90         | 5,50         | 3,38         |
| Oxygène fixé sur pur.....                                 | 2,20        | 1,78      | 6,10         | 6,95         | 3,48         |
| Rapport entre l'oxygène fixé et l'augmentation sur poids. | 1,45        | 1,46      | 1,25         | 1,27         | 2,15         |

## II. Pyrogénations fractionnées

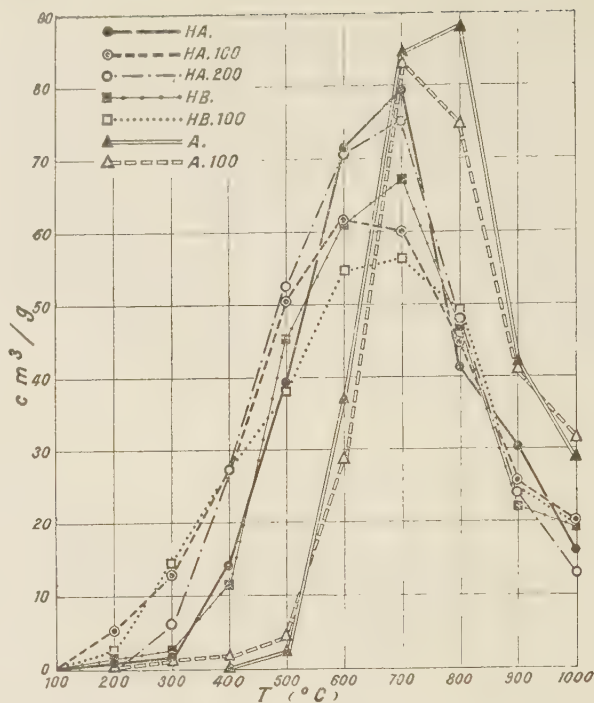
Les volumes gazeux recueillis dans la pyrogénéation fractionnée selon la méthode de Lebeau, avant et après oxydation de chacun des échantillons étudiés, sont consignés dans les tableaux XXI *a, b, c, d*. Sur la figure 9, nous avons tracé les courbes indiquant le dégagement total des gaz en fonction de la température dans les différents cas envisagés. Les figures suivantes correspondent aux principaux gaz : anhydride carbonique et oxyde de carbone (fig. 10), méthane et hydrogène (fig. 11). Ainsi apparaissent nettement les modifications du comportement des charbons oxydés pendant leur pyrogénéation :

[Voir page 40 le tableau XXI.]

Ci-contre :

FIG. 9. — Résultats d'essais de pyrogénéation de charbons oxydés : Ensemble des gaz

A : anthracite; A.100 : anthracite oxydé à 100°; H.A. : La Houve; H.A.100 : La Houve oxydée à 100°; H.A.200 : La Houve oxydée à 200°; H.B. : La Houve B; H.B.100 : La Houve B oxydée à 100°.

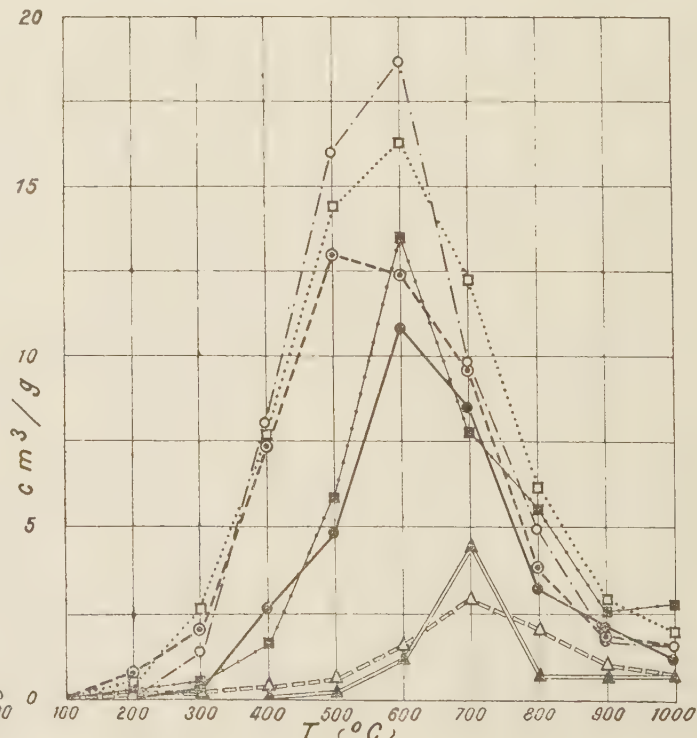
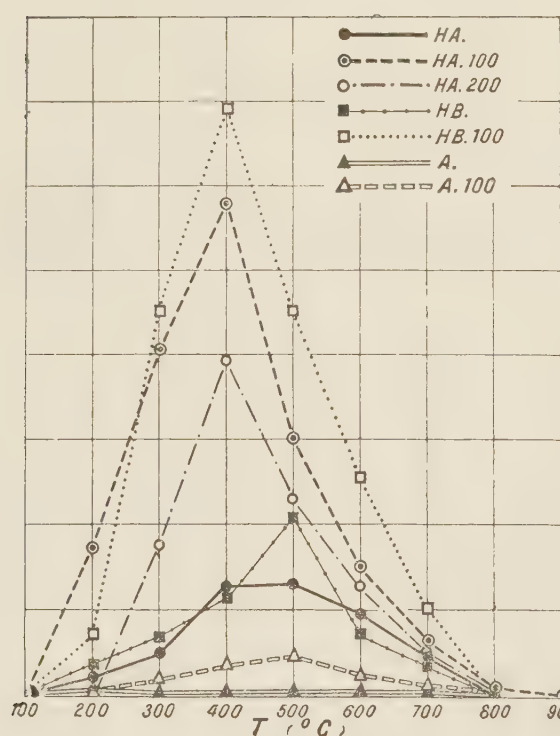


Ci-dessous :

FIG. 10. — Résultats d'essais de pyrogénéation de charbons oxydés

A gauche : anhydride carbonique; A droite : oxyde de carbone

A : anthracite; A.100 : anthracite oxydé à 100°; H.A. : La Houve; H.A.100 : La Houve oxydée à 100°; H.A.200 : La Houve oxydée à 200°; H.B. : La Houve B; H.B.100 : La Houve B oxydée à 100°.



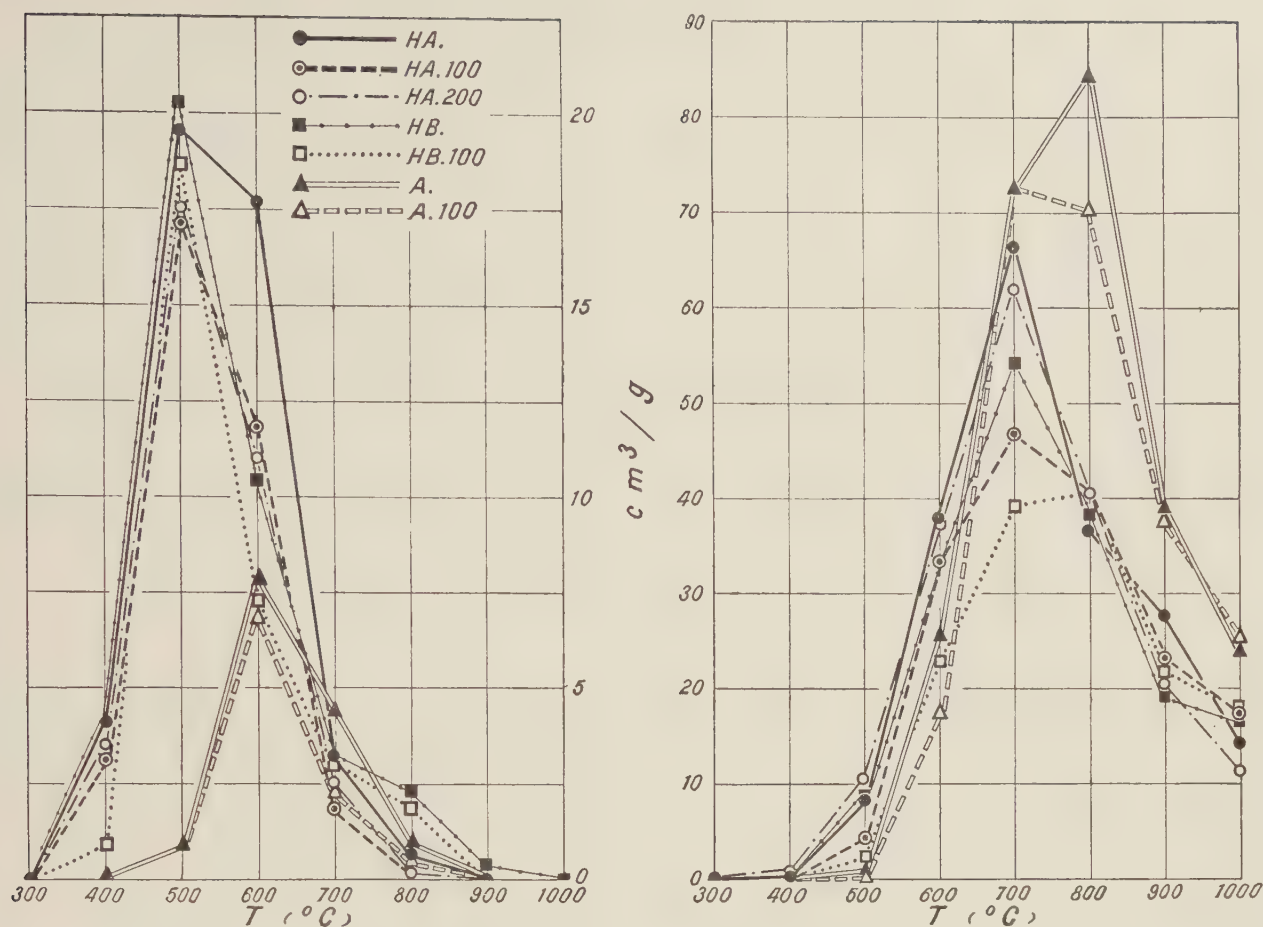


FIG. 11. — Résultats d'essais de pyrogénéation de charbons oxydés

A gauche : méthane; A droite : hydrogène

A : anthracite; A.100 : anthracite oxydé à 100°; H.A. : La Houve; H.A.100 : La Houve oxydée à 100°; H.A.200 : La Houve oxydée à 200°; H.B. : La Houve B; H.B.100 : La Houve B oxydée à 100°.

A. L'ensemble du dégagement gazeux obtenu avec le flambant sec augmente notablement aux basses températures (au-dessous de 500°) tandis qu'il a tendance à diminuer dans la zone du maximum, la courbe correspondante prend ainsi une forme aplatie, élargie de la base qui se rapproche de celles des charbons du Keuper. Le volume total des gaz recueillis a tendance à augmenter alors que, pour l'anthracite, c'est le phénomène inverse qui se produit, comme l'a observé PICON (123) dans la pyrogénéation de tels échantillons abandonnés plusieurs années à l'air. Cette différence dans le comportement des combustibles est facile à comprendre, car nous n'observons ici qu'un effet global; or, un anthracite fournit, par pyrogénéation, essentiellement de l'hydrogène et peu de gaz oxygénés et de goudrons, contrairement à ce que l'on observe pour un charbon peu évolué.

B. Les volumes des gaz oxygénés augmentent notablement. Ce fait est surtout sensible pour le gaz carbonique au voisinage de 400°. C'est lui qui entraîne le déplacement de la courbe du dégagement total vers les basses températures.

Le volume d'oxyde de carbone recueilli augmente également, mais moins. Cette différence est encore plus sensible si l'on tient compte, d'une part, de ce que la proportion de ce gaz dans les produits de pyrolyse est plus importante, d'autre part, de ce qu'il ne lui correspond qu'un atome d'oxygène. Au-dessus de 700°, ce dégagement n'est pratiquement pas modifié.

C. Le méthane et l'hydrogène sont moins abondants. Cette diminution est proportionnellement beaucoup plus importante pour le méthane. De plus, il semble qu'elle soit plus rapide; en effet, la teneur en méthane subit des variations du même ordre pour les trois échantillons de la Houve qui sont plus ou moins oxydés.

TABLEAU XXI.

|                   | CO <sub>2</sub> |       |                 | CO    |       |                 | CH <sub>4</sub> |       |                 | H <sub>2</sub> |       |                 | Ensemble des gaz |       |                 |
|-------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|----------------|-------|-----------------|------------------|-------|-----------------|
|                   | avant           | après | diffé-<br>rence | avant | après | diffé-<br>rence | avant           | après | diffé-<br>rence | avant          | après | diffé-<br>rence | avant            | après | diffé-<br>rence |
| 200.....          | 0,5             | 4,3   | + 3,8           | —     | 0,7   | + 0,7           | —               | —     | —               | —              | —     | —               | 0,72             | 5,2   | + 4,5           |
| 300.....          | 1,2             | 10,15 | + 8,95          | 0,27  | 2     | + 1,7           | —               | 0,1   | + 0,1           | —              | 0,2   | + 0,2           | 1,65             | 12,7  | + 11,05         |
| 400.....          | 3,15            | 14,45 | + 11,3          | 2,61  | 7,4   | + 4,8           | 4,13            | 3,2   | — 1,0           | 0,55           | 0,15  | — 0,4           | 14,05            | 27,2  | + 13,15         |
| 500.....          | 3,20            | 7,5   | + 4,3           | 4,8   | 13,0  | + 8,2           | 19,55           | 17,25 | — 2,3           | 8,4            | 4,4   | — 4,0           | 39,3             | 50,6  | + 11,3          |
| 600.....          | 2,35            | 3,75  | + 1,4           | 10,8  | 12,4  | + 1,6           | 17,75           | 11,8  | — 5,95          | 37,7           | 33,3  | — 4,4           | 71,5             | 61,5  | — 10            |
| 700.....          | 1,15            | 1,55  | + 0,4           | 8,5   | 9,6   | + 1,1           | 3,2             | 1,9   | — 1,3           | 66,2           | 46,7  | — 19,5          | 79,1             | 60    | — 19,1          |
| 800.....          | —               | 0,2   | + 0,2           | 3,16  | 3,8   | + 0,65          | 0,65            | 0,1   | — 0,55          | 36,8           | 40,5  | + 3,7           | 41,2             | 44,8  | + 3,6           |
| 900.....          | —               | —     | —               | 2,2   | 1,9   | — 0,3           | —               | —     | —               | 27,5           | 23,2  | — 4,3           | 30,2             | 25,7  | — 4,5           |
| 1.000.....        | —               | —     | —               | 1,7   | 1,6   | — 0,1           | —               | —     | —               | 14,15          | 17,5  | + 3,35          | 16               | 20    | + 4             |
| Volume total. ... | 11,55           | 41,9  | + 30,35         | 34,05 | 52,4  | + 18,35         | 45,28           | 34,35 | — 11            | 191,3          | 166   | — 25,35         | 293,7            | 307,7 | + 14,0          |

## a. Pyrogénations sur l'échantillon La Houve A avant et après oxydation à 100 °C.

|                   |       |      |        |       |       |        |       |      |        |       |        |         |       |       |         |
|-------------------|-------|------|--------|-------|-------|--------|-------|------|--------|-------|--------|---------|-------|-------|---------|
| 200.....          | 0,9   | 1,8  | + 0,9  | 0,18  | 0,5   | + 0,3  | —     | —    | —      | —     | —      | —       | 1,2   | 2,55  | + 1,35  |
| 300.....          | 1,7   | 11,3 | + 9,6  | 0,35  | 2,6   | + 2,25 | —     | —    | —      | —     | —      | —       | 2,3   | 14,3  | + 12    |
| 400.....          | 2,9   | 17,3 | + 14,4 | 1,6   | 7,7   | + 6,1  | 4,2   | 0,95 | — 3,25 | —     | —      | —       | 11,45 | 27,2  | + 15,85 |
| 500.....          | 5,25  | 11,3 | + 6,05 | 6,85  | 14,4  | + 7,55 | 20,3  | 18,7 | — 1,6  | 8,7   | 2,5    | — 6,2   | 45,5  | 38,0  | — 7,5   |
| 600.....          | 1,8   | 6,35 | + 4,55 | 13,5  | 16,3  | + 2,8  | 10,5  | 7,3  | — 3,2  | 33,4  | 22,7   | — 10,7  | 61    | 54,6  | — 6,4   |
| 700.....          | 0,9   | 2,55 | + 1,65 | 7,75  | 12,25 | + 4,5  | 3,3   | 3,0  | — 0,3  | 54,2  | 39,1   | — 5,1   | 67,0  | 56,2  | — 10,8  |
| 800.....          | —     | —    | —      | 5,5   | 6,15  | + 0,65 | 2,3   | 1,85 | — 0,45 | 38,2  | 40,6   | + 2,4   | 47    | 48,7  | + 1,7   |
| 900.....          | —     | —    | —      | 2,55  | 2,75  | + 0,2  | 0,35  | —    | — 0,35 | 19,2  | 21,65  | + 2,45  | 22,1  | 24,5  | + 2,4   |
| 1.000.....        | —     | —    | —      | 2,75  | 2,0   | — 0,75 | —     | —    | —      | 16,6  | 17,9   | + 1,3   | 19,3  | 19,9  | + 0,6   |
| Volume total. ... | 13,45 | 50,6 | + 37,1 | 41,05 | 64,65 | + 23,6 | 40,95 | 31,8 | — 9,15 | 170,3 | 154,45 | — 15,85 | 276,9 | 285,9 | + 19    |

## b. Pyrogénations sur La Houve B avant et après oxydation à 100 °C.

## c. Pyrogénations sur l'échantillon La Houve A avant et après oxydation dans l'oxygène pur à 200 °C.

|                   |       |      |         |       |       |         |       |      |         |       |       |        |       |       |         |
|-------------------|-------|------|---------|-------|-------|---------|-------|------|---------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|
| 300.....          | 1,2   | 4,4  | + 3,2   | 0,27  | 1,35  | + 1,08  | —     | —    | —       | —     | —     | —      | 1,65  | 6,05  | + 4,4   |
| 400.....          | 3,15  | 9,8  | + 6,65  | 2,61  | 8,0   | + 5,39  | 4,13  | 3,5  | — 0,63  | 0,55  | 0,8   | + 0,35 | 14,05 | 27,1  | + 13,05 |
| 500.....          | 3,20  | 5,8  | + 2,6   | 4,8   | 16,0  | + 11,2  | 19,55 | 17,5 | — 2,05  | 8,4   | 10,3  | + 1,9  | 39,3  | 52,3  | + 13,0  |
| 600.....          | 2,35  | 3,15 | + 0,8   | 10,8  | 18,65 | + 7,85  | 17,75 | 11   | — 6,75  | 37,7  | 37,3  | — 0,4  | 71,5  | 71    | — 0,5   |
| 700.....          | 1,15  | 1,25 | + 0,1   | 8,5   | 9,8   | + 1,3   | 3,2   | 2,5  | — 0,7   | 66,2  | 62    | — 4,2  | 79,1  | 75    | — 4,1   |
| 800.....          | —     | —    | —       | 3,16  | 4,95  | + 1,79  | 0,65  | 0,2  | — 0,45  | 36,8  | 40,5  | + 3,7  | 41,2  | 47,3  | + 6,1   |
| 900.....          | —     | —    | —       | 2,2   | 1,75  | — 0,45  | —     | —    | —       | 27,5  | 20,3  | — 7,2  | 30,2  | 22,1  | — 8,1   |
| 1.000.....        | —     | —    | —       | 1,7   | 1,6   | — 0,1   | —     | —    | —       | 14,15 | 11,6  | — 2,5  | 16,   | 13,05 | — 2,95  |
| Volume total. ... | 11,05 | 24,4 | + 13,35 | 34,05 | 62,1  | + 28,05 | 45,28 | 34,7 | — 10,58 | 191,3 | 182,8 | — 8,5  | 213,7 | 313,9 | + 20,2  |

## d. Pyrogénations sur l'échantillon d'anthracite avant et après oxydation.

|                   |      |      |        |      |      |        |       |      |        |       |       |        |       |       |        |
|-------------------|------|------|--------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| 200.....          | 0,15 | 0,1  | — 0,05 | —    | 0,22 | + 0,22 | —     | —    | —      | —     | —     | —      | 0,2   | 0,35  | + 0,15 |
| 300.....          | 0,1  | 0,45 | + 0,35 | —    | 0,20 | + 0,20 | —     | —    | —      | —     | —     | —      | 0,1   | 1,1   | + 1,0  |
| 400.....          | 0,1  | 0,9  | + 0,8  | —    | 0,36 | + 0,36 | —     | —    | —      | —     | —     | —      | 0,25  | 1,41  | + 1,15 |
| 500.....          | 0,10 | 1,12 | + 1    | 0,2  | 0,6  | + 0,4  | 0,85  | 0,85 | —      | 0,9   | 0,55  | — 0,35 | 2,25  | 4,13  | + 1,9  |
| 600.....          | 0,15 | 0,62 | + 0,47 | 1,2  | 1,5  | + 0,3  | 7,8   | 6,85 | — 0,95 | 25,4  | 17,3  | — 8,1  | 36,8  | 28,5  | — 8,3  |
| 700.....          | 0,15 | 0,3  | + 0,15 | 4,4  | 2,75 | — 1,65 | 4,4   | 2,4  | — 2    | 72,5  | 72,6  | + 0,1  | 84,4  | 83,7  | — 0,7  |
| 800.....          | —    | —    | —      | 0,7  | 2,05 | + 1,35 | 0,90  | 0,5  | — 0,4  | 84,2  | 70,2  | — 14   | 88    | 74,6  | — 13,4 |
| 900.....          | —    | —    | —      | 0,65 | 0,9  | + 0,25 | —     | —    | —      | 38,8  | 38    | — 0,8  | 41,8  | 41,2  | — 0,6  |
| 1.000.....        | —    | —    | —      | 0,65 | 0,65 | 0      | —     | —    | —      | 28,1  | 29,1  | + 1    | 28,7  | 31,4  | + 2,4  |
| Volume total. ... | 0,75 | 3,5  | + 2,75 | 7,80 | 9,25 | + 1,45 | 13,95 | 10,6 | — 3,35 | 249,9 | 227,7 | — 22,2 | 282,5 | 265,2 | — 17,4 |

### III. Dosage fractionné de l'oxygène dans le vide

Nous avons également procédé, sur ces divers charbons, au dosage de l'oxygène dans le vide, par pyrolyse et craquage des goudrons en opérant par paliers de températures croissantes. Avec l'anthracite nous avons pratiqué six fractionnements (300°, 400°, 500°, 600°, 700°, 1000°); avec les différents échantillons de la Houve, quatre (400°, 500°, 700°, 1000°). En effet, au-dessus de 500°, quand le dégagement des goudrons est terminé, les résultats ainsi obtenus sont voisins de ceux de la pyrogénéation de Lebeau, si ce n'est que l'on a l'avantage de connaître l'eau formée.

Sur le tableau XXII *a*, nous avons rassemblé les divers volumes recueillis en fonction de la température, au cours de la pyrolyse, avec et sans craquage des goudrons de la Houve A avant oxydation et après un séjour de 1760 heures à l'étuve. Pour les autres échantillons, nous avons uniquement consigné le volume total de chaque gaz (tableaux XXII *b*, *c*, *d*). Ces résultats permettent de connaître l'influence de l'oxydation sur la production des goudrons et la composition des gaz résultant de leur craquage.

Le dégagement de l'oxygène sous chacune des trois formes habituelles, en fonction de la température, est reporté dans les tableaux XXIII *a*, *b*, *c*, *d* (\*).

Nous pouvons remarquer que la présence d'oxyde de fer, différence essentielle entre les échantillons de la Houve A et B (H.A. et H.B.) ne modifie notablement les courbes de pyrogénéation que dans la zone 600°-700°. Le maximum se trouve abaissé par suite d'une diminution des volumes de méthane et d'hydrogène; les volumes des gaz oxygénés, par contre, augmentent légèrement, mais la majeure partie de l'oxygène de l'oxyde de fer se retrouve sous forme d'eau que l'on recueille entre 500° et 700°.

De l'ensemble des résultats obtenus se dégagent les faits suivants :

A. Les modifications les plus notables ont été obser-

vées sur l'échantillon de la Houve B qui avait séjourné plus de 3000 heures à l'étuve; les effets les moins sensibles correspondent à l'anthracite. Il semble que l'oxydation de 60 heures à 200° de la Houve A soit moins efficace que celle de plus de 1500 heures à 100°; d'ailleurs, le mécanisme du phénomène peut varier avec la température.

B. Les produits donnant naissance aux goudrons paraissent être très sensibles à l'oxydation. On peut estimer, d'après la réduction du volume des gaz résultant du craquage (les deux tiers dans le cas de la Houve B) que la masse des goudrons est notablement plus faible après oxydation. Ainsi, l'indice des matières volatiles diminue, alors que le volume total des gaz recueillis au cours de la pyrogénéation augmente. C'est surtout une partie de l'hydrogène, du méthane, et même de l'oxyde de carbone qui disparaît des produits résultant du craquage des goudrons après oxydation. La formation d'anhydride carbonique correspondant est, au contraire, plus importante. Il semble donc que les modifications des charbons étudiés après oxydation affectent non seulement la masse des goudrons, mais encore leur composition, augmentant notablement leur teneur en produits oxygénés susceptibles de se décomposer en fournissant de l'anhydride carbonique.

C. La quantité d'oxygène qui se dégage sous forme d'oxyde de carbone n'est pas sensiblement modifiée par oxydation. L'augmentation du dégagement de ce gaz dans la pyrogénéation est donc compensé par la diminution dans les produits résultant du craquage des goudrons. On peut envisager que l'oxydation sensibilise certaines parties du combustible, de telle sorte que, par pyrogénéation, elles ne se fragmentent plus en molécules assez lourdes, donnant naissance aux goudrons, mais directement en composés simples, tel que l'oxyde de carbone.

D. Enfin, l'oxygène fixé pendant l'oxydation se dégage principalement sous forme d'anhydride carbonique au-dessous de 500°.

(\*) Voir pages 42 et 43 les tableaux XXII et XXIII.

TABLEAU XXII

| Palier<br>de — à | CO <sub>2</sub>             |                        |                             | CO                     |                        |                             | CH <sub>4</sub>       |                       |                             | H <sub>2</sub>            |                        |                              | Ensemble des gaz         |                        |                            |
|------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------|----------------------------|
|                  | Avant                       | Après                  | Diffé-<br>rence             | Avant                  | Après                  | Diffé-<br>rence             | Avant                 | Après                 | Diffé-<br>rence             | Avant                     | Après                  | Diffé-<br>rence              | Avant                    | Après                  | Diffé-<br>rence            |
| 0-400.....       | 1 9,15<br>2 4,85<br>3 4,30  | 37,8<br>28,9<br>8,9    | + 28,65<br>+ 24,05<br>+ 4,6 | 29,0<br>2,9<br>26,1    | 27,3<br>10,1<br>17,2   | - 1,7<br>+ 7,2<br>- 8,9     | 34,7<br>4,13<br>30,6  | 6,3<br>3,3<br>3,0     | - 1,84<br>- 0,8<br>- 27,6   | 71,0<br>0,55<br>+ 70,45   | 41,5<br>0,35<br>41,15  | - 29,5<br>- 0,2<br>- 29,3    | 143,85<br>16,4<br>127,45 | 112,9<br>45,1<br>67,8  | - 31,9<br>+ 28,7<br>- 60,6 |
| 400-500.....     | 1 3,7<br>2 3,2<br>3 0,5     | 13,3<br>7,5<br>5,8     | + 9,6<br>+ 4,3<br>+ 5,3     | 12,65<br>4,8<br>7,85   | 13,3<br>13,0<br>0,3    | + 0,65<br>+ 8,2<br>- 7,55   | 20,5<br>19,55<br>0,95 | 17,2<br>17,25<br>—    | - 3,3<br>- 2,3<br>- 1,0     | 30,3<br>8,4<br>+ 21,9     | 31,0<br>4,4<br>+ 26,6  | - 0,7<br>- 4,0<br>+ 4,7      | 67,15<br>39,3<br>27,85   | 74,8<br>50,6<br>24,2   | + 7,65<br>+ 11,3<br>- 3,65 |
| 500-700.....     | 1 3,6<br>2 3,50<br>3 0,1    | 5,4<br>5,3<br>0,1      | + 1,8<br>+ 1,8<br>—         | 18,7<br>19,3<br>—      | 21,6<br>22,0<br>—      | + 2,9<br>+ 2,7<br>—         | 20,5<br>20,95<br>—    | 13,6<br>13,7<br>—     | - 6,9<br>- 7,25<br>—        | 103,15<br>103,9<br>- 0,75 | 81,1<br>80,0<br>+ 1,1  | - 22,05<br>- 23,9<br>+ 1,85  | 146,15<br>147,6<br>—     | 121,7<br>121,5<br>—    | - 24,45<br>- 26,1<br>—     |
| 700-1.000....    | 1 —<br>2 —<br>3 —           | 0,25<br>0,2<br>—       | + 0,25<br>+ 0,25<br>—       | 7,2<br>7,06<br>—       | 7,25<br>7,3<br>—       | —<br>+ 0,25<br>—            | —<br>—<br>—           | —<br>—<br>—           | —<br>—<br>—                 | 80,2<br>78,5<br>1,7       | 81,0<br>81,2<br>- 0,2  | + 0,8<br>+ 2,0<br>- 1,9      | 87,4<br>87,4<br>—        | 88,5<br>90,5<br>—      | + 1,1<br>+ 3,1<br>—        |
| Au total .....   | 1 16,45<br>2 11,55<br>3 4,9 | 56,75<br>41,9<br>14,85 | + 40,3<br>+ 30,35<br>+ 9,95 | 67,5<br>34,05<br>33,45 | 69,45<br>52,4<br>17,05 | + 1,95<br>+ 18,35<br>- 16,4 | 75,7<br>45,3<br>30,4  | 37,1<br>34,35<br>2,75 | - 28,6<br>- 11,0<br>- 27,65 | 285,65<br>191,3<br>94,35  | 234,6<br>166,0<br>68,6 | - 51,0<br>- 25,35<br>- 25,63 | 444,3<br>293,7<br>150,6  | 399,0<br>307,7<br>91,3 | - 45,3<br>+ 14,0<br>- 59,3 |

b. Volumes des gaz recueillis au cours de la pyrolyse avec et sans craquage des goudrons de la Houve B avant et après oxydation à 100°.

|                                        |       |      |         |       |       |         |       |      |         |       |       |         |        |        |         |
|----------------------------------------|-------|------|---------|-------|-------|---------|-------|------|---------|-------|-------|---------|--------|--------|---------|
| Gaz provenant :                        |       |      |         |       |       |         |       |      |         |       |       |         |        |        |         |
| De la pyrolyse suivie de craquage..... | 19,05 | 63,4 | + 44,35 | 66,5  | 73,15 | + 6,65  | 55,5  | 33,5 | - 22,0  | 279,0 | 164,8 | - 114,2 | 420,05 | 334,85 | - 85,2  |
| De la pyrolyse simple.....             | 13,45 | 50,6 | + 37,15 | 41,05 | 64,65 | + 23,6  | 40,95 | 31,8 | - 9,15  | 170,3 | 140,8 | - 29,5  | 276,9  | 293,0  | + 16,1  |
| Des goudrons.....                      | 5,6   | 12,8 | + 7,2   | 25,45 | 8,5   | - 16,95 | 14,55 | 1,7  | - 12,85 | 108,7 | 24,0  | - 84,7  | 143,15 | 41,85  | - 101,3 |

c. Volumes des gaz recueillis au cours de la pyrolyse avec et sans craquage des goudrons de la Houve A avant et après oxydation dans l'oxygène pur à 200°.

|                                        |      |      |        |      |      |        |      |      |        |       |       |        |       |       |        |
|----------------------------------------|------|------|--------|------|------|--------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Gaz provenant :                        |      |      |        |      |      |        |      |      |        |       |       |        |       |       |        |
| De la pyrolyse suivie de craquage..... | 15,1 | 34,9 | + 19,8 | 67,5 | 72,2 | + 4,76 | 75,7 | 45,7 | - 30,0 | 285,6 | 230,0 | - 55,6 | 443,9 | 378,1 | - 66,8 |
| De la pyrolyse simple.....             | 10,2 | 24,4 | + 14,2 | 34,0 | 62,1 | + 28,1 | 45,3 | 34,7 | - 10,6 | 191,3 | 182,8 | - 8,5  | 280,8 | 303,9 | + 20,2 |
| Des goudrons.....                      | 4,9  | 10,5 | + 5,6  | 33,4 | 10,1 | + 23,3 | 30,4 | 11,0 | - 19,4 | 94,4  | 47,2  | - 47,2 | 163,1 | 78,8  | - 86,4 |

d. Volumes des gaz recueillis au cours de la pyrolyse avec et sans craquage des goudrons de l'anthracite du Nord avant et après oxydation à 100°.

|                                        |      |      |        |      |       |        |       |      |        |       |       |        |       |       |        |
|----------------------------------------|------|------|--------|------|-------|--------|-------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Gaz provenant :                        |      |      |        |      |       |        |       |      |        |       |       |        |       |       |        |
| De la pyrolyse suivie de craquage..... | 2,25 | 7,20 | + 4,95 | 9,64 | 10,70 | - 1,06 | 14,80 | 10,7 | - 4,10 | 261,5 | 242,5 | - 19,0 | 298,2 | 275,7 | - 22,7 |
| De la pyrolyse simple.....             | 0,75 | 3,5  | + 2,75 | 7,80 | 9,25  | + 1,45 | 13,95 | 10,6 | - 3,35 | 249,9 | 237,7 | - 12,2 | 282,5 | 265,2 | - 17,4 |
| Des goudrons.....                      | 1,5  | 3,7  | + 2,2  | 1,84 | 1,45  | - 0,39 | 0,85  | 0,1  | - 0,75 | 11,6  | 4,8   | - 6,8  | 15,8  | 10,5  | - 5,3  |

TABLEAU XXIII

*Oxygène recueilli par pyrolyse et craquage avant et après oxydation*

| Paliers                                      | Sous forme de CO <sub>2</sub> |       |                 | Sous forme de CO |       |                 | Sous forme de CH <sub>4</sub> |       |                 | Au total |       |                 |
|----------------------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------|------------------|-------|-----------------|-------------------------------|-------|-----------------|----------|-------|-----------------|
| de - à                                       | Avant                         | Après | Diffé-<br>rence | Avant            | Après | Diffé-<br>rence | Avant                         | Après | Diffé-<br>rence | Avant    | Après | Diffé-<br>rence |
| a. La Houve A oxydé à 100°                   |                               |       |                 |                  |       |                 |                               |       |                 |          |       |                 |
| 0-400.....                                   | 1,30                          | 5,40  | + 4,10          | 2,07             | 1,95  | 0,12            | 2,00                          | 2,33  | + 0,33          | 5,37     | 9,68  | + 4,31          |
| 400-500.....                                 | 0,53                          | 1,90  | + 1,37          | 0,90             | 0,95  | + 0,05          | 2,10                          | 2,00  | - 0,10          | 3,53     | 4,85  | + 1,32          |
| 500-700.....                                 | 0,50                          | 0,77  | + 0,27          | 1,34             | 1,54  | + 0,20          | 1,35                          | 1,30  | - 0,05          | 3,19     | 3,61  | + 0,42          |
| 700-1.000.....                               | -                             | 0,04  | + 0,04          | 0,52             | 0,52  | 0               | 0,28                          | 0,26  | - 0,02          | 0,80     | 0,82  | + 0,02          |
| Au total.....                                | 2,33                          | 8,11  | + 5,78          | 4,83             | 4,96  | + 0,13          | 5,73                          | 5,89  | + 0,16          | 12,89    | 18,96 | + 6,07          |
| b. La Houve B oxydé à 100°                   |                               |       |                 |                  |       |                 |                               |       |                 |          |       |                 |
| 0-400.....                                   | 1,26                          | 6,00  | + 4,74          | 1,28             | 1,26  | - 0,02          | 1,27                          | 2,22  | + 0,95          | 3,81     | 9,48  | + 5,67          |
| 400-500.....                                 | 1,08                          | 1,90  | + 0,82          | 1,17             | 1,13  | + 0,04          | 3,17                          | 2,72  | - 0,45          | 5,42     | 5,75  | + 0,33          |
| 500-700.....                                 | 0,38                          | 1,13  | + 0,75          | 1,53             | 2,05  | + 0,52          | 2,53                          | 2,40  | - 0,13          | 4,44     | 5,58  | + 1,14          |
| 700-1.000.....                               | -                             | -     | -               | 0,77             | 0,78  | -               | 0,34                          | 0,20  | - 0,14          | 1,11     | 0,98  | - 0,13          |
| Au total.....                                | 2,72                          | 9,03  | + 6,31          | 4,75             | 5,22  | + 0,47          | 7,31                          | 7,54  | + 0,23          | 14,78    | 21,79 | + 7,01          |
| c. La Houve A oxydé à 200°                   |                               |       |                 |                  |       |                 |                               |       |                 |          |       |                 |
| 0-400.....                                   | 1,13                          | 3,46  | + 2,33          | 2,06             | 1,41  | - 0,65          | 1,05                          | 1,10  | + 0,05          | 4,24     | 5,97  | + 1,73          |
| 400-500.....                                 | 0,53                          | 0,93  | + 0,40          | 0,90             | 1,12  | + 0,22          | 2,10                          | 1,90  | - 0,20          | 3,53     | 3,95  | + 0,42          |
| 500-700.....                                 | 0,50                          | 0,60  | + 0,10          | 1,34             | 2,03  | + 0,69          | 1,35                          | 1,72  | + 0,37          | 3,19     | 4,35  | + 1,16          |
| 700-1.000.....                               | -                             | -     | -               | 0,52             | 0,60  | + 0,08          | 0,28                          | 0,31  | + 0,03          | 0,80     | 0,91  | + 0,11          |
| Au total. . . . .                            | 2,16                          | 4,99  | + 2,83          | 4,82             | 5,16  | + 0,34          | 4,78                          | 5,03  | + 0,25          | 11,76    | 15,18 | + 3,42          |
| d. Anthracite du Nord oxydé à l'étuve à 100° |                               |       |                 |                  |       |                 |                               |       |                 |          |       |                 |
| 0-300.....                                   | 0,22                          | 0,39  | + 0,17          | 0,07             | 0,08  | + 0,01          | 0,16                          | 0,32  | + 0,16          | 0,45     | 0,79  | + 0,34          |
| 300-400.....                                 | 0,04                          | 0,31  | + 0,27          | 0,05             | 0,04  | - 0,01          | 0,06                          | 0,35  | + 0,29          | 0,15     | 0,70  | + 0,55          |
| 400-500.....                                 | 0,02                          | 0,20  | + 0,18          | 0,03             | 0,04  | + 0,01          | 0,24                          | 0,38  | + 0,14          | 0,29     | 0,62  | + 0,33          |
| 500-600.....                                 | 0,02                          | 0,09  | + 0,07          | 0,09             | 0,10  | + 0,01          | 0,30                          | 0,41  | + 0,11          | 0,41     | 0,60  | + 0,19          |
| 600-700.....                                 | 0,02                          | 0,04  | - 0,02          | 0,31             | 0,20  | - 0,11          | 0,51                          | 0,71  | + 0,20          | 0,84     | 0,95  | + 0,11          |
| 700-1.000.....                               | -                             | -     | -               | 0,14             | 0,26  | + 0,12          | 0,25                          | 0,41  | + 0,16          | 0,39     | 0,67  | + 0,28          |
| Au total. . . . .                            | 0,32                          | 1,03  | + 0,71          | 0,69             | 0,72  | + 0,03          | 1,52                          | 2,58  | + 1,06          | 2,53     | 4,33  | + 1,80          |

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I. Une étude comparative de différents charbons lorrains du Keuper, étendue ensuite à d'autres combustibles de même formation géologique, nous a conduits :

a. A doser le soufre dans des échantillons pouvant contenir jusqu'à 13 % de cet élément, en utilisant la méthode d'Eschka, selon un mode opératoire que nous avons précisé;

b. A reconstituer les matières minérales telle qu'elles doivent exister dans le charbon brut et à envisager l'influence de leurs différents constituants sur diverses déterminations;

c. A remarquer que les divers charbons du Keuper, qui ont une formation géologique comparable, présentent des propriétés chimiques remarquablement voisines;

d. A constater que leurs diverses caractéristiques sont intermédiaires entre celles des houilles et celles des lignites; ce qui peut être interprété comme la conséquence d'un début d'oxydation de houilles peu évoluées.

Voulant préciser ce point de vue particulier, nous avons entrepris l'étude des modifications subies par les combustibles au cours de leur oxydation. La détermination directe de l'oxygène dans les charbons n'étant pas classique, une mise au point de ce dosage nous a paru indispensable.

II. Cette détermination directe de l'oxygène dans les combustibles solides a été réalisée par deux méthodes différentes :

a. La première consiste à pyrogéner l'échantillon dans un courant d'azote à 1200° et à transformer tout l'oxygène ainsi libéré par passage sur une colonne de coke en oxyde de carbone, qui est oxydé par combustion catalytique sur des billes de pyrex platinées; le gaz carbonique est alors pesé. L'influence des divers constituants minéraux, qui a été étudiée, peut être éliminée par un lavage à l'acide chlorhydrique à l'abri de l'air. Ce mode de dosage, dont la précision est de 1 %, est pratique, rapide, fidèle et convient aussi bien aux exigences d'un laboratoire de recherches qu'à celles du contrôle industriel;

b. L'autre procédé repose sur une pyrolyse du char-

bon à 1000° dans le vide et un craquage des goudrons dans des conditions telles que tout l'oxygène se retrouve exclusivement sous forme d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'eau, que l'on dose gazométriquement. Les valeurs relatives des trois composés ainsi déterminés sont caractéristiques du charbon étudié et doivent être en relation avec sa constitution. De plus, cette méthode permet de suivre aisément le dégagement de l'oxygène en fonction de la température. Elle constitue surtout un mode d'investigation intéressant, pour l'étude des combustibles solides que nous avons utilisés, pour suivre les modifications subies au cours de l'oxydation.

III. Divers essais d'oxydation nous ont permis de faire un certain nombre d'observations, valables pour les échantillons étudiés dans les conditions opératoires réalisées :

a. L'oxydation à 100° se manifeste, entre autres, par une augmentation de poids, de moins en moins rapide, mais qui se poursuit encore après 3000 heures;

b. Le bilan du phénomène, qu'une méthode mise au point nous a permis d'effectuer, nous a montré que, au cours d'une oxydation conduite à 200° pendant 60 heures, 30 % de l'oxygène restent fixés sur un échantillon de flambant sec, tandis que 44 % participent à la formation d'eau;

c. Dans la pyrogénéation selon Lebeau, la production d'anhydride carbonique augmente, tandis que celle de l'hydrogène et surtout du méthane diminue. La courbe représentative de l'ensemble du dégagement gazeux présente un maximum moins net et une base plus large, ce qui la rapproche de celles qui ont été observées avec les combustibles du Keuper;

d. La quantité de goudrons formés pendant la pyrolyse diminue notablement. Les produits résultant de leur craquage sont particulièrement riches en anhydride carbonique;

e. L'oxygène fixé sur les échantillons par oxydation est essentiellement libéré dans le dosage fractionné sous vide, à l'état d'anhydride carbonique au-dessous de 500 °C.

(Manuscrit reçu le 5 novembre 1953.)

## BIBLIOGRAPHIE

1. DESROUSSEAU (J.). — *Mémoire annexe à la statistique de l'Industrie minière. — Bassins houillers et lignitifères de la France.* p. 68-70-267, Imprimerie nationale, Paris, 1938.
2. RICOUR (J.). — *C.R.*, 1945, 221, 111-113.
3. RICOUR (J.). — *C.R.S. Geol. Fr.*, 1946, 235-236.
4. BOIVIN (M.). — *Mémorial des services chimiques de l'État*, 1943, 29, 9-18.
5. RUDIC (J.). — Thèse, Paris, 1935.
6. THIESSEN (G.). — *Chemistry of Coal utilization*, Lowry H.H., 12 chap., John Wiley & Sons, New-York, 1945.
7. GAWRILENKO (E.). — *Z. analyt. chemie*, 1933, 94, 24-28.
8. BARTHEL (J.), HERGLOTZ (H.) et LISSNER (A.). — *Chem. Tech.*, 1950, 2, 179, 181.
9. PARR (S. W.). — *Ind. Engin.*, 1919, 11, 230-231.
10. BELCHER (R.) et SPOONER (C. E.). — *Fuel*, 1941, 20, 130-134; 1950, 29, 188-192.
11. GROTE (W.) et KREKELER (H.). — *Z. angew. Chem.*, 1933, 46, 106, 109.
12. SELVIG (W. A.) et FIELDNER (A. C.). — *Ind. Engin.*, 1927, 19, 729-733.
13. FISHER (F.R.). — *Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle*, 98-101, Gebrüder Börntraeger, Berlin, 1919.
14. RICHTER (M.-H.). — *Z. angew. Chem.*, 1932, 45, 446.
15. DITTRICH (E.). — *Brenn. Chem.*, 1933, 14, 383, 388.
16. HACKL (O.). — *Chem. Zeitg.*, 1928, 52, 933-934.
17. TER MEULEN (H.). — *Chem. Week.*, 1927, 24, 206-207.
18. STANDIKOFF (G. L.) et TITOV (N. G.). — *Brenn. Chem.*, 1932, 13, 285-287.
19. HAMAKER (J.). — *Chem. Week.*, 1948, 44, 731-738, 1949, 45, 364-367.
20. KREULEN (J.). — *Chem. Week.*, 1949, 45, 76.
21. STRAMBI (E.). — *Annuaire 1942 du R. Inst. Sperimentale delle Comunicazioni Sezione Ferroviaria. Il Calore*, 1943, ISO.T.C. 27 doc 20.
22. DAVIES (L.) et JAKSON (P. J.). — *J. of applied Chem.*, 1951, 1<sup>er</sup> suppl. S 4-S 7.
23. BRADLEY (M. J.), CORBIN (R. M.) et FLOYD (T. W.). — *Ind. Engin.*, 1926, 18, 583-584.
24. LANZMANN (R.). — *Brenn. Chem.*, 1932, 13, 167.
25. SIMPKIN (N.) et JONES (E. D.). — *J. Inst. Fuel*, 1929, 12, 168.
26. HORTON (L.) et RANDALL (R. B.). — *Fuel*, 1947, 25, 127-132.
27. BRUSTIER (V.) et GARCIA FERNANDEZ (H.). — *B.S.C.*, 1950, 1267-1268.
28. CHATTERJEE (N. N.). — *J. Geol. Mining Met. Soc. India*, 1942, 14, 1-8.
29. POWELL (A. R.) et PARR (S. W.). — *Univ. Illinois*, 1919, 111, 66; *Ind. Engin.*, 1920, 12, 887-890.
30. MANTEL (W.) et RADMACHER (W.). — *Glückauf*, 1938, 74, 375, 376, 983-993.
31. WALTHER (von R.) et BEILENBERG (W.). — *Braunkole*, 1927, 26, 825-829, 853-856.
32. WOOLHOUSE (T. G.). — *Fuel*, 1925, 4, 454-456.
33. MANGUBI (B. V.) et LONDON (M. E.). — *Coke & Chemistry (U.S.S.R.)*, 1934, 4, 52-59.
34. YOUNG (C. H.). — *Fuel*, 1936, 15, 91-93.
35. MOTT (R. A.). — *Fuel*, 1950, 29, 53-61.
36. YANCEY (H. F.) et FRASER (T.). — *Univ. Illinois Eng.*, 1921, 125, 94.
37. LONDON (M. E.), ZHADANORCKAYA (A. P.), GONCHARENKO (K. M.) et BERGER (E. B.). — *Coke & Chemistry (U.S.S.R.)*, 1933, 3, 45-51.
38. MAYER (K.). — *Brenn. Chem.*, 1925, 6, 205; 1929, 10, 381.
39. VENTER (J.) et COPPERS (L.). — Institut national de l'industrie charbonnière (Liège). *Bull. techn. Houille et dérivés*, 1952, 5, 149-177.
40. HIMUS (G. W.). — *Fuel Testing*, 54-58, Leonard Hill, London, 1946.
41. CHARLOT (G.) et BEZIER (D.). — *Méthodes modernes d'analyse quantitative minière*, 311, Masson, Paris, 1945.
42. BRINSMAID. — *Ind. Eng. Chem.*, 1909, 1, 69.
43. HIMUS (G. W.) et BASAK (G. L.). — *Fuel*, 1949, 28, 57-64.
44. MARSON (C. B.) et COBB (J. W.). — *Gas J.*, 1925, 171, 39-46.
45. GEORGIADIS (C.). — Thèse, Lille, 1946.
46. THIESSEN (G.). — *Chemistry of Coal Utilization*, Lowry H.H., chap. 14, John Wiley & Sons, New-York, 1945.
47. TIDESWELL (F. V.) et WHEELER (R. V.). — *Trans. Amer. Inst. Mining*, 1928, 76, 200-212.
48. MOTT (R. A.) et SPOONER (C. E.). — *Fuel*, 1944, 23, 9-18.
49. KING (J. G.), MARIES (M. B.) et CROSSLEY (H. E.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1936, 55, 277 T., 281 T.
50. BROWN (R. L.), CALDWELL (R. L.) et FEREDAY (F.). — *Fuel*, 1952, 31, 261-273.
51. SCHÖBERL (H.). — *Brenn. Chem.*, 1952, 33, 241-244.
52. KREULEN (J. W.). — *B.S.C. Belge*, 1947, 56, 51-64.
53. VERMYNK (S.). — Thèse Univ. Sc. Phys., Strasbourg, 1946.
54. GANZ (E.). — Thèse Univ. Sc. Phys., Paris, 1944; *C.I.*, 1946, 56, 235.
55. BRUSSET (H.). — *C.I.*, 1943, 50, 100-104.
56. LEBEAU (P.). — *C.I.*, 1925, 14, 10-17; *B.S.C.*, 1924, 35, 489-514; *B.S.C., Belge*, 1926, 35, 47-74; *C.I.*, 7<sup>e</sup> Congrès C.I., 1928, 19, 73-90.
57. MICHEL (R.). — Thèse Pharm., Paris, 1933.
58. LEBEAU (P.) et PICON (M.). — *C.R.*, 1950, 231, 259-261.
59. LEBEAU (P.) et BEDEL (Ch.). — *C.R.*, 1924, 179, 108-110.
60. LEBEAU (P.) et DAMIENS (A.), *Ann. Phys. Chim.*, 1917, VIII, 221, 246-264.
61. ROSE (H. J.). — *Chem. of Coal Utilization*, Lowry H.H., 1 chap., John Wiley & Son New-York, 1945.
62. VAN KREVELEN (D. W.). — *Fuel*, 1951, 29, 269-284; *Brenn. Chem.*, 1952, 33, 260-268.
63. PURDON (A. O.). — *C.I.*, 1940, 44, 3-10.
64. SEYLER (C. A.). — *Am. Inst. Mining. Met. Engrs.*, 1928, 76, 189-196; *J. Inst. Fuel*, 1932, 5, 248-255.

65. BODE (H.). — *Glückauf*, 1931, 67, 1245-1251; *Braunkohle*, 1930, 29, 982-989.
66. WHITE (D.). — *U.S. Geol. Survey*, 1909, Bull. 382, 74; *Trans. Am. Inst. Mining. Met. Engrs.*, 1930, 88, 517-526.
67. ELVING (P. J.) et LIGETT (W. B.). — *Chem. Review*, 1944, 34, 129-156.
68. GLOCKLER (G.) et ROBERTS (L. D.). — *J.A. C.S.*, 1928, 50, 828-831.
69. DOLCH (M.) et WILL (H.). — *Brenn. Chem.*, 1931, 12, 141-169.
70. VAN BEEK (F.) et WAARD (S. de). — *Brenn. Chem.*, 1931, 12, 402-403.
71. SCHUSTER (F.). — *Brenn. Chem.*, 1931, 12, 403.
72. STOCK (A.), LUX (H.) et RAYNER (J. W. R.). — *Z. anorg. Chem.*, 1931, 195, 58-63.
73. KIRNER (W. R.). — *Ind. Engin. An. Ed.*, 1934, 358-363; 1935, 363-368; 1936, 57-61.
74. GAY LUSSAC (J. L.) et THENARD (L. J.). — *Ann. Chem.*, 1811, 79, 60-62.
75. PERSOZ (J.). — *Ann. Chim. Phys.*, 1840, 75, 5-24.
76. BOSWELL (M. C.). — *J.A.C.S.*, 1914, 36, 127-132. *J.A.C.S.*, 1913, 35, 284-290.
77. CRETIER (H.). — *Z. Anal. Chem.*, 1874, 13, 1-6.
78. WANKLYN (J.) et FRANK. — *Phil. Mag.*, 1863, 26, 554.
79. TER MEULEN (H.). — *Chem. Weekblad*, 1922, 19, 191-192; *Rec. trav. chim.*, 1924, 43, 899-904; *Chem. Weekblad.*, 1926, 23, 348-349; *Brenn. Chem.*, 1931, 12, 401-402; *B.S.C.*, 1935, 1692-1694.  
TER MEULEN (H.) et HESLINGA (J.). — *Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique*, Dunod, Paris, 1932.
80. MARKS (M. E.). — *Ind. Engin. Anal. Ed.*, 1935, 7, 102-103.
81. RUSSEL (W.W.) et MARKS (J.W.) *Ind. Engin. Anal. Ed.*, 1933, 5, 384-386.  
RUSSEL (W. W.) et MARKS (M. E.). — *Ind. Engin. Anal. Ed.*, 1934, 6, 381-382; 1936, 8, 453-455.
82. SCHUSTER (F.). — *Het Gas*, 1932, 52, 56-57.
83. UNTERZAUCHER (J.) et BURGER (K.). — *Ber.*, 1937, 70 B, 1392; 1938, 71 B, 429-442.
84. WILL (H.). — *Brenn. Chem.*, 1931, 12, 423-424.
85. GUERIN (H.) et MARCEL (P.). — *B.S.C.*, 1952, 310-311.
86. SCHÜTZE (M.Z.). — *Z. Anal. Chem.*, 1939, 118, 241-248.
87. ZIMMERMANN (W.). — *Z. Anal. Chem.*, 1939, 118, 258-263.
88. UNTERZAUCHER (J.). — *Ber.*, 1940, 73 B, 391-404.
89. SPOONER (C. E.). — *Fuel*, 1947, 26, 1, 15-23.
90. LEVY (R.). — *B.S.C.*, 1952, 676-679.
91. WILDENSTEIN (R.). — *Communication au LVIII<sup>e</sup> Cong. de l'Ass. Techn. de l'Ind. du Gaz*, 1951.
92. GUERIN (H.). — *Le problème de la réactivité des combustibles solides*, Dunod, Paris, 1945.
93. OTTING (W.). — *Mikrochem. Acta*, 1951, 38, 551.
94. KIRSTEN (W.). — *Mikrochem. Acta*, 1949, 34, 151-152.
95. BLANZAT (A.) et BARBE (M.). — *B.S.C.*, 1952, 569-573.
96. DEINUM (H. W.) et SCHOUTEN (A.). — *Anal. Chim. Acta*, 1950, 4, 286-290.
97. CAHEN (P.) et LETORT (M.). — *B.S.C.*, 1948, 1163.  
CAHEN (P.). — *Diplôme d'études supérieures*, Nancy, 1949.
98. MOTT (R. A.) et WHEELER (W. F.). — *The quality of coke*, 1939, p. 315.
99. MAYLOTT (A. E.) et LEWIS (J. B.). — *Anal. Chem.*, 1950, 22, 1051-1054.
100. VOKOIL (J.) et ZWANN (P.). — *Chem. Weekblad*, 1942, 39, 257-261.
101. HAKSPILL (L.) et d'HUART (G.). — *B.S.C.*, 1924, 35, 800.
102. HAKSPILL (L.) et HEECKEREN (G. de). — *C.R.*, 1923, 177, 59-61.
103. BOIVIN (M.). — *Thèse, Ing. Doct. Univ. Sc.*, Paris, 1947.
104. GUERIN (H.). — *Le problème de la réactivité des combustibles solides*, Dunod, Paris, 1945.
105. GILLET (A.). — *Chal. et Ind.*, 1947, 28, 274-275; *R.U.M.*, 1949, 338-351; 1950, 18-22; *C.I.*, 1951, 641-645.
106. HOWARD (H. C.). — *Chemistry of Coal Utilization*, Lowry H. H., 9 chap., John Wiley & Sons, New-York, 1945.
107. SCHMIDT (L. D.). — *Chemistry of Coal Utilization*, Lowry H. H., 18 chap., John Wiley & Sons, New-York, 1945.
108. KRAMERS (W. J.). — *B.C.U.R.A.*, 1946, 10, 395-404. *Progress in coal science*, Nanghan. Butterworths scientific publications London, 1950.
109. SANCHEZ (F. G.). — *Combustibles*, Saragosse, 1951, 224-243.
110. SCHMIDT (L. D.) et ELDER (J. L.). — *Ind. Engin.*, 1940, 32, 249-256.
111. PURDON (A. O.). — *C.I.*, 1940, 44, 3-10.
112. ORESCHKO (V. F.). — *C.R. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1949, 249-267, 748-759, 1642-1648; 1950, 331-333; 1951, 1031-1040.
113. FREY (W. A.). — *Brenn. Chem.*, 1943, 24, 603-615.
114. FRANCIS (W.) et WHEELER (R. V.). — *J. Chem. Soc.*, 1927, 2958-2967; *J. Chem. Soc.*, 1931, 854-860.  
FRANCIS (W.). — *Fuel*, 1938, 17, 363-372.
115. ERDMANN (E.) et STOLTZENBERG (H.). — *Braunkohle*, 1908, 7, 69-73.
116. LAMB (A. B.) et ELDER (R. W.). — *J.A.C.S.*, 1938, 53, 157.
117. JONES (R. E.) et TOWNEND (D. T. A.). — *Trans. Far. Soc.*, 1946, 42, 297-303.
118. YOHE (G. R.) et HARMAN (C. A.). — *J.A.C.S.*, 1941, 63, 555-556.  
YOHE (G. R.) et WILT (M. H.). — *J.A.C.S.*, 1942, 64, 1809-1811.  
YOHE (G. R.). — *Fuel*, 1950, 29, 163-165.  
YOHE (G. R.) et BLOGETT. — *J.A.C.S.*, 1947, 69, 2644-2648.
119. CHAKRAVORTY (S. L.), LONG (R.) et WARD (S. G.). — *Fuel*, 1950, 29, 68-69.
120. KREULEN (D. J. W.). — *Elements of Coal Chemistry*, Nijgh & Van Ditmar, Rotterdam, 1948; *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1943, 62, 215-221.
121. FRIEDMANN (L. D.) et KINNEY (C. R.). — *Ind. Engin.*, 1950, 42, 2525-2529.
122. FUCHS (W.), POLANSKY (T. S.) et SANDHOFF (A. G.). — *Ind. Engin.*, 1943, 35, 343-345.
123. BLAYDEN (H. E.) et RILEY (H. L.). — *J.S.C.I.*, 1935, 54, 159-163.
124. PICON (M.). — *C.R.*, 1950, 231, 1491-1493.

## DEUXIÈME THÈSE

---

### **Propositions données par la Faculté :**

**Quelques considérations nouvelles sur la structure moléculaire de la houille**

*Nancy, le 27 mai 1953.*

**Le Doyen de la Faculté des Sciences :**

E. URION.

Vu

ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Nancy, le 28 mai 1953.*

**Le Recteur de l'Université de Nancy,**

**Président du Conseil d'Université :**

J. CAPELLE.





